SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON GESPANNTEN BICYCLISCHEN ALKINEN

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard - Karls - Universität zu Tübingen

vorgelegt von
CORNELIUS SCHULZ-POPITZ
aus Berlin

1983

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON GESPANNTEN BICYCLISCHEN ALKINEN

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard - Karls - Universität zu Tübingen

vorgelegt von
CORNELIUS SCHULZ-POPITZ
aus Berlin

1983

Tag der mündlichen Prüfung: 13. September 1983

Dekan:	Professor Dr. Joachim Strähle
1. Berichterstatter:	Professor Dr. Herbert Meier
2. Berichterstatter:	Professor Dr. Ernst Bayer

Herrn Professor Dr. Meier danke ich für die Förderung dieser Arbeit, die zahlreichen Diskussionen sowie dafür, daß er stets die Zeit für Anregungen und Ratschläge gefunden hat.

Bei meinen Kollegen im Arbeitskreis bedanke ich mich für die angenehme und gute Zusammenarbeit. Besonderen Dank schulde ich Herrn J. Zountsas, dessen große Hilfsbereitschaft und gute Kameradschaft mir sehr geholfen hat.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543903_0059

A b s t r a c t

SCHULZ-POPITZ, CORNELIUS:

SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON GESPANNTEN BICYCLISCHEN ALKINEN

Es werden die ersten beiden gespannten bicyclischen Alkine beschrieben, die bisher in reiner Form isoliert werden konnten: Bicyclo[6.2.1]undecin-4 und Bicyclo[6.1.0]nonin-2. Die Darstellung des ersten gelingt durch thermolytische Spaltung des entsprechenden bicyclischen Bishydrazons, während das andere Alkin durch Thermolyse aus dem Selenadiazol erhalten wird.
Die noch wesentlich stärker gespannten Bicycloalkine endo-5-Iod-bicyclo[4.2.1]nonin-2 und Bicyclo[5.1.0]octin-2 werden in Lösung aus den Selenadiazolen hergestellt und durch Abfangreaktionen nachgewiesen.
Die spektroskopischen Eigenschaften der Alkine werden untersucht. Die ^{13}C-NMR-Spektroskopie erlaubt Aussagen über die geometrische Ringspannung in den bicyclischen Alkinen.

UNIV. LEIDEN BIBL.

Der Inhalt dieser Arbeit ist auszugsweise veröffentlicht in:

H. Meier, C. Schulz-Popitz, H. Petersen;
Angew. Chem. 93, 286 (1981)
"Isolierung eines hochgespannten bicyclischen Alkins"
(Kapitel 5)

C. Schulz-Popitz, H. Meier;
Nouv. J. Chim. 7, 395 (1983)
"Synthesis of Bicyclo[6.2.1]undec-4-yne"
(Kapitel 2)

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Synthese von Bicyclo[6.2.1]undecin-4 (22)	13
2.1.	Darstellung von cis-Cyclopentan-1,3-dipropionsäuredimethylester 30	15
2.2.	Darstellung von Bicyclo[6.2.1]undeca-4,5-dion 33	19
2.3.	Darstellung von Bicyclo[6.2.1]undeca-4,5-dion-bishydrazon 34	22
2.4.	Darstellung von Bicyclo[6.2.1]undecin-4 22	23
2.4.1.	Reaktion von 22 mit Tetraphenylcyclopentadienon	31
2.4.2.	Photolyse von Bicyclo[6.2.1]undecin-4 22	33
3.	Synthesekonzept für ein Bicyclo[4.2.2]decin	37
3.1.	Darstellung von endo/exo-Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-5-carbonsäuremethylester 45	40
4.	Synthese von endo-5-Iod-bicyclo[4.2.1]nonin-2 (I-24)	43
4.1.	Darstellung von 4,4-Dichlor-exo-tricyclo-[$4.2.1.0^{2,5}$]nonan-3-on 47	46
4.2.	Darstellung von exo-Tricyclo[$4.2.1.0^{2,5}$]nonan-3-on 48	47
4.3.	Darstellung von 5-Iod-bicyclo[4.2.1]nonan-3-on 49	49
4.4.	Darstellung von endo-5-Iod-bicyclo[4.2.1]nonan-3-on-semicarbazon 50	52
4.5.	Darstellung von endo-5-Iod-6,9-methano-4,5,6,7,8,9-hexahydrocycloocta-1,2,3-selenadiazol 52	53
4.6.	Thermolyse von 52 in Gegenwart von Tetraphenylcyclopentadienon	62

Seite

5. Synthesen von Bicyclo[6.1.0]nonin-2 (11) und Bicyclo[5.1.0]octin-2 (12) 64

5.1. Darstellung von Bicyclo[6.1.0]nonin-2 11 64

5.2. Darstellung von Bicyclo[5.1.0]octin-2 12 69

6. Zusammenfassung 71

7. Experimenteller Teil 75

7.1. Allgemeines 75

7.2. Synthesen 76

7.2.1. cis-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure 28 76

7.2.2. cis-Cyclopentan-1,3-diessigsäure 29 77

7.2.3. cis-Cyclopentan-1,3-dipropionsäuredimethylester 30 78

7.2.4. Bicyclo[6.2.1]undecan-4-on-5-ol 32 79

7.2.5. Bicyclo[6.2.1]undeca-4,5-dion 33 80

7.2.6. Bicyclo[6.2.1]undeca-4,5-dion-bishydrazon 34 81

7.2.7. Bicyclo[6.2.1]undecin-4 22 81

7.2.8. Umsetzung von 22 mit TPCP 82

7.2.9. Photolyse von 22 84

7.3.1. 1,3-Cyclohexadien 43 85

7.3.2. endo/exo-Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-5-carbonsäuremethylester 45 85

7.4.1. 4,4-Dichlor-exo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonan-3-on 47 88

7.4.2. exo-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonan-3-on 48 90

7.4.3. exo/endo-5-Iod-bicyclo[4.2.1]nonan-3-on 49 91

Seite

7.4.4. endo-5-Iod-bicyclo[4.2.1]nonan-3-on-semicarbazon 50 93

7.4.5. endo-5-Iod-6,9-methano-4,5,6,7,8,9-hexahydro-cycloocta-1,2,3-selenadiazol 52 94

7.4.6. Thermolyse von 52 mit TPCP 96

7.5.1. Bicyclo[6.1.0]nonin-2 11 97

7.5.2. 10,11,12,13-Tetraphenyltricyclo[7.4.0.$0^{2,4}$]trideca-9,11,13-trien 62 97

7.5.3. 9,10,11,12-Tetraphenyltricyclo[6.4.0.$0^{2,4}$]dodeca-8,10,12-trien 74 98

8. Literatur 100

1. Einleitung und Problemstellung

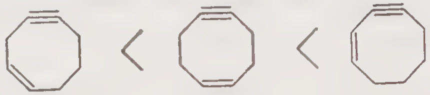
Moleküle, die eine C≡C-Dreifachbindung enthalten, besitzen gewöhnlich ein aus vier linear angeordneten C-Atomen gebildetes Strukturelement. Wenn die Anzahl der Ringkohlenstoffatome groß genug ist, läßt sich diese Linearität auch in cyclischen Verbindungen verwirklichen. Kommt man aber zu Ringen wie Cyclononin, Cyclooctin und darunter, dann ist aus geometrischen Gründen eine Verbiegung des Winkels an den acetylenischen C-Atomen erforderlich. Je kleiner der Ring ist, desto stärker ändert sich der Bindungswinkel von 180°.

Weichen Parameter wie Bindungslängen oder Bindungswinkel von ihren idealen Werten ab, so spricht man von einer gespannten Verbindung [1)]. Das chemische Verhalten solcher Moleküle unterscheidet sich von dem ungespannter. So reagieren gespannte cyclische Acetylene sehr leicht in einer Diels-Alder-Reaktion, wobei selbst mit sterisch anspruchsvollen Dienen wie Tetraphenylcyclopentadienon Addukte in oft guter Ausbeute entstehen. Solche "Abfangreaktionen" dienen häufig zum Nachweis intermediär auftretender hochgespannter Cycloalkine. Die geometrische Ringspannung läßt sich aber auch an den spektroskopischen Daten erkennen. Man findet z.B. im IR-Spektrum eine Verschiebung der Bande der C≡C-Valenzschwingung zu kleineren Wellenzahlen und im ^{13}C-NMR-Spektrum eine Tieffeldverschiebung der sp-hybridisierten C-Atome.

Das kleinste bei Raumtemperatur stabile Cycloalkin ist Cyclooctin, das bereits 1953 von Blomquist und Liu synthetisiert

wurde [2]. Kleinere Ringe werden rasch immer instabiler. Die Halbwertzeit von Cycloheptin beträgt in Lösung bei -76°C bereits nur etwa eine Stunde, die von Cyclohexin bei -110°C gar nur Minuten [3].

Die Spannung in einem cyclischen Alkin kann außer durch Ringverkleinerung noch auf unterschiedliche Weise erhöht werden. Zum einen lassen sich in ein solches System eine oder mehr zusätzliche Doppelbindungen einführen, die entsprechend ihrer Stellung aufgrund der unterschiedlichen Geometrie eine jeweils andere Spannungserhöhung bewirken. So erhält man, ausgehend von Cyclooctin, bei einer weiteren Doppelbindung drei isomere Cyclooctenine, deren geometrische Ringspannung in folgender Reihenfolge zunimmt [4,5]:



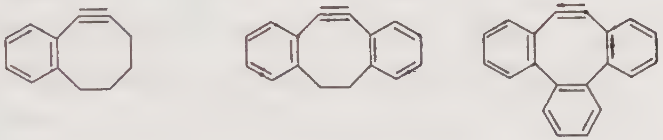
1 < 2 < 3

Noch beträchtlich höher liegen die Werte im Falle der vier isomeren Cyclooctadienine. Die Unterschiede in den Spannungsenergien von 4 - 7 sind relativ gering [6]:

4 5 6 7

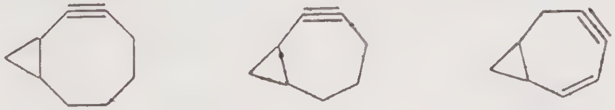
Auch die Anellierung von Benzolringen erhöht die Spannung des Moleküls. Dabei zeigt sich, daß der Bicyclus 8 eine äußerst instabile, kurzlebige Verbindung ist [7], während das Cycloalkin 9, bei dem die Dreifachbindung durch zwei

Benzolringe abgeschirmt ist, kinetisch stabiler ist [8-11]. Stabilisierungsreaktionen, welche die Lebensdauer eines solchen Cycloalkin-Moleküls begrenzen, führen gewöhnlich zu Di- oder Oligomeren [3].



8 9 10

Wird die Geometrie eines Cycloalkins dadurch weiter verändert, daß zwei Ringkohlenstoffatome durch eine C-Brücke verknüpft werden, oder, anders ausgedrückt, kondensiert man einen zweiten Ring an das Cycloalkin an, so wird auch damit die Spannung im Molekül erhöht. Die neue Klasse der bicyclischen Acetylene enthält zunächst einmal Verbindungen, bei denen ein Cyclopropanring anstelle einer Doppelbindung auftritt [12,13].

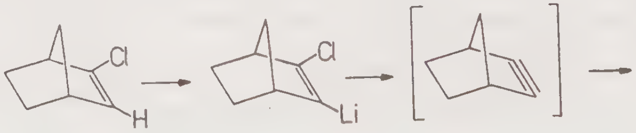


11 12 13

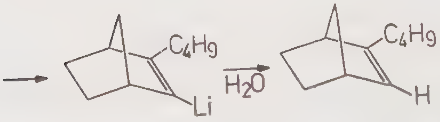
In meiner Diplomarbeit habe ich als ersten Vertreter dieser Reihe von Bicyclen das Bicyclo[6.1.0]nonin-2 11 synthetisieren können, während Bicyclo[5.1.0]octin-2 12 in einer Abfangreaktion nachgewiesen wurde [12]. Kürzlich [13] gelang auch der Nachweis von Bicyclo[5.1.0]octen-2-in-4 13.

Dreiringe üben aufgrund ihrer besonderen Bindungsverhältnisse [14] einen ähnlichen Einfluß auf die Spannung im Cycloalkin aus wie Doppelbindungen. Verbindet man dagegen zwei nicht benachbarte Kohlenstoffatome des acetylenischen Ringes über eine C-Brücke, so hat man ein sterisch interessantes bicyclisches Molekül erhalten, dessen Flexibilität zusätzlich durch die acetylenische Brücke eingeschränkt ist. Bisher ist ein einziges Beispiel eines solchen Bicyclus in der Literatur bekannt: das kurzlebige, in Lösung zugängliche Norbornin.

Gassman und Valcho [15] konnten zeigen, daß bei der Umsetzung von 14 mit n-Butyllithium zunächst 15 entsteht, das unter den Reaktionsbedingungen bei einem großen Überschuß an n-Butyllithium spontan LiCl abspaltet und in Bicyclo-[2.2.1]heptin-2 16 als hochreaktives Zwischenprodukt übergeht, welches sofort n-Butyllithium addiert:



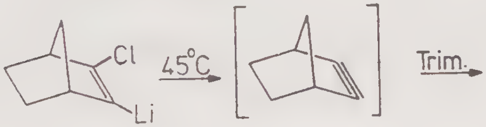
14 15 16



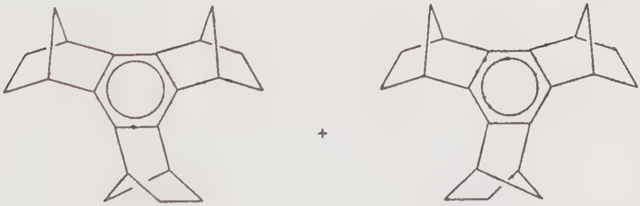
17 18

Nach Zugabe von Wasser wird aus 17 2-n-Butylbicyclo[2.2.1]-hepten-2 18 isoliert. Das Intermediat 16 kann bei Verwendung

der Base Methyllithium jedoch ausgeschlossen werden [16], da die Reaktion dann einen anderen Verlauf nimmt.
Auch ohne Zusatz einer lithiumorganischen Base entsteht das gespannte bicyclische Alkin 16, wenn man eine Lösung von 15 in THF/Pentan 1:1 vier Stunden lang auf 45°C erhitzt [17]. Man isoliert in etwa 10%-iger Ausbeute ein Gemisch der beiden syn-anti-Isomeren 19 und 20. Die Bildung solcher Trimere kann als Beweis für das Auftreten des Bicycloalkins 16 gewertet werden [3,18-20].

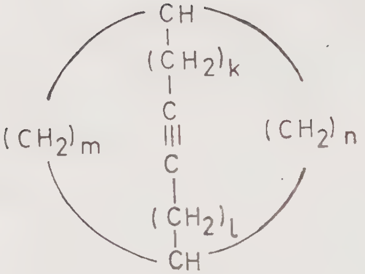


15 16



19 20

Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es, die ersten Vertreter solcher bicyclischen Acetylene der allgemeinen Formel 21 darzustellen und deren spektroskopische Eigenschaften zu untersuchen.

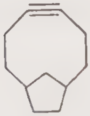


$k, l \geq 0$

$m, n > 0$

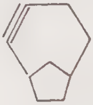
21

Das konkrete Synthesekonzept ging dabei von den Systemen 22, 23/24 und 25/26 aus, wobei aus präparativen Gründen die Iodverbindungen I-23 bis I-26 miteinbezogen wurden.

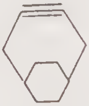


22

23

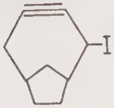


24



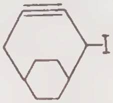
25

26

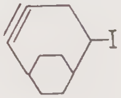


I-23

I-24



I-25



I-26

22: k=2, l=2, m=1, n=2

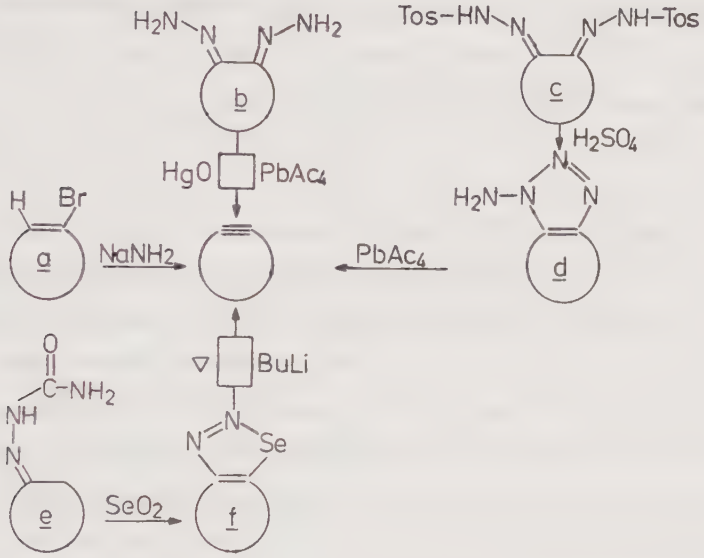
23: k=1, l=1, m=1, n=2

24: k=0, l=2, m=1, n=2

25: k=1, l=1, m=2, n=2

26: k=0, l=2, m=2, n=2

Die Möglichkeiten, gespannte Cycloalkine zu synthetisieren, sind aufgrund deren hoher Reaktivität begrenzt. Nur wenige Methoden haben sich so bewährt, daß sie breite Anwendung finden [1,21].



Dazu zählen die β-Dehydrohalogenierung von 1-Halogencycloalkenen a mit Basen wie Alkaliamiden und die Oxidation von Cycloalkan-1,2-dion-bishydrazonen b mit Quecksilberoxid, Silberoxid oder - mit den besten Ausbeuten - Bleitetraacetat. Auch die Oxidation von 1-Amino-1,2,3-triazol-Derivaten vom Typ d, die aus den Bistosylhydrazonen c zugänglich sind, führt in guten Ausbeuten zum gewünschten cyclischen Acetylen. Die erfolgreichste Methode zur Gewinnung gespannter Cycloalkine ist aber die Thermolyse oder alkalische Spaltung von 1,2,3-Selenadiazolen f, die im allgemeinen bequem über die Semicarbazone e der entsprechenden Cycloalkanone erhalten

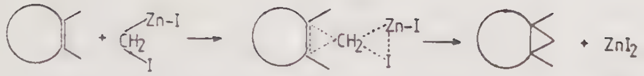
werden können [22,23]. Mit dieser Methode sind in jüngster Zeit sehr gute Ergebnisse bei der Darstellung von Cyclooctin [11,24], den cyclischen Eninen 1,2 und 3 [25], dem bicyclischen Alkin 11 [12] und einer Anzahl weiterer gespannter Cycloalkine [12,26] erzielt worden, von denen zum Teil nur Abfangprodukte isoliert werden konnten.

Bei der Synthese bicyclischer Acetylene kommen in präparativer Hinsicht noch die Schwierigkeiten hinzu, die in der Knüpfung der beiden Ringsysteme liegen. Die Aufgabe besteht darin, in bicyclische Verbindungen eine Dreifachbindung einzubauen. Der umgekehrte Weg - Ringschluß nach Bildung der Dreifachbindung - kann nur bei großen Cyclen beschritten werden und scheidet hier aus. Deshalb müssen zunächst Bicyclen verfügbar sein, die an der Stelle, wo die Dreifachbindung eingeführt werden soll, eine funktionelle Gruppe tragen.

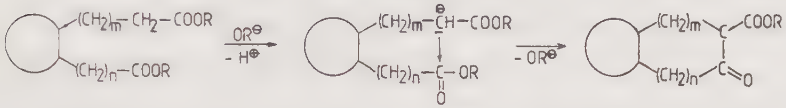
Generell gibt es mehrere grundlegende Verfahren, solche Bicyclen darzustellen. Beim einen geht man von monocyclischen Verbindungen aus, die man über Ringschlußreaktionen zu Bicyclen umsetzt.

Bei einem anderen Verfahren bedient man sich bereits bicyclischer Verbindungen, die ungesättigt sind, und führt sie in einer Cycloaddition in Tricyclen über, aus denen man durch Öffnung eines Ringes den gewünschten Bicyclus erhält. Schließlich kann man auch durch photochemische Reaktionen zum Ergebnis kommen [27-29].

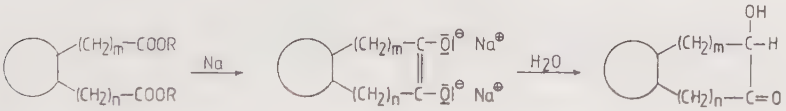
Zu den Ringschlußreaktionen der ersten Art gehört die Simmons-Smith-Reaktion [30,31], die zu Dreiringsystemen führt:



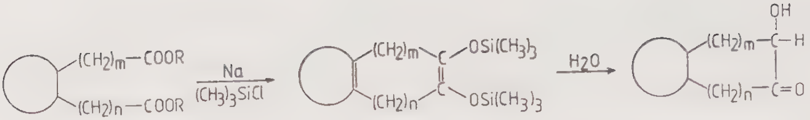
Größere Ringe lassen sich durch die Dieckmann-Kondensation herstellen:



Es handelt sich um eine intramolekulare Claisen-Esterkondensation. Die Ausbeute bei der Bildung mittlerer Ringe ist hier aber leider, wie überhaupt bei den meisten Ringschlußreaktionen, ziemlich gering. Die beste Methode zur Synthese vielgliedriger Kohlenstoffringe ist die von Prelog [32] und Stoll [33,34] gefundene Acyloinkondensation. Hierbei läßt man Dicarbonsäureester in eine heiße Suspension von Natrium in Dioxan oder Xylol tropfen [35]. Bei der nachfolgenden sauren Hydrolyse entstehen cyclische Acyloine:



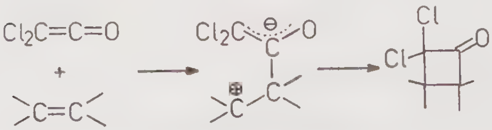
Zwar weisen die Ausbeuten der Acyloinkondensation ebenfalls ein Minimum bei mittleren Ringen auf, sie liegen aber immerhin gewöhnlich noch in einer vertretbaren Größenordnung. Bei einer Variante dieser Reaktion arbeitet man in Natrium/Toluol und verwendet Trimethylchlorsilan als Reagens [36,37]. Über eine Bistrimethylsilyloxy-Verbindung gelangt man durch saure Hydrolyse zum Acyloin:



Die zweite Gruppe von Reaktionen sind Cycloadditionen, die von einem bicyclischen Olefin über einen Tricyclus durch Ringöffnung zu einem Bicyclus führen, der wenigstens einen mittleren Ring enthält. Ein in diesem Zusammenhang nützliches Reagens ist Dichlorketen [38-41]. Es addiert sich beispielsweise an Norbornen:

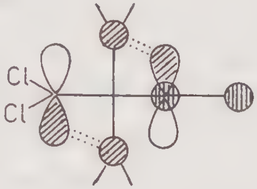
Mit Dichlorketen entsteht immer das 1,2-Addukt und nie das 1,4-Addukt. So reagiert Cyclopentadien ausschließlich zu dem Cyclobutanon-Derivat:

Man kann einen ionischen Verlauf der Reaktion annehmen:

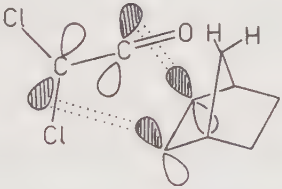


Dagegen spricht aber, daß gespannte Olefine wie Dicyclopentadien oder Norbornen, die besonders aktiv gegenüber Elektrophilen reagieren, eine relativ schlechte Ausbeute liefern.

Bei einer Synchronreaktion muß man eine $2\pi_{supra} + 2\pi_{antara}$-Cycloaddition annehmen. Dazu müßten sich die beiden Moleküle senkrecht zueinander anordnen:

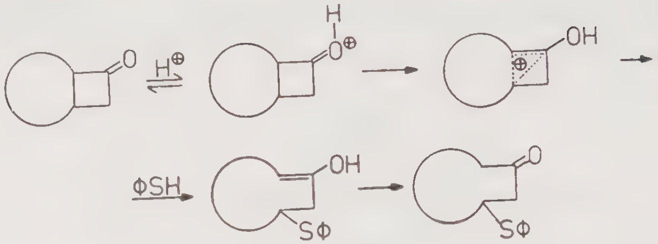


Die Geometrie dieses Übergangszustandes erklärt die geringe Reaktivität von Norbornen. In einem solchen Zustand gibt es kaum eine Erniedrigung der Winkelspannung. Außerdem kommt es durch die orthogonale Annäherung der beiden Spezies zu einer zusätzlichen Pitzer-Spannung zwischen dem Carbonylsauerstoff und dem syn-Wasserstoff der Methylenbrücke:

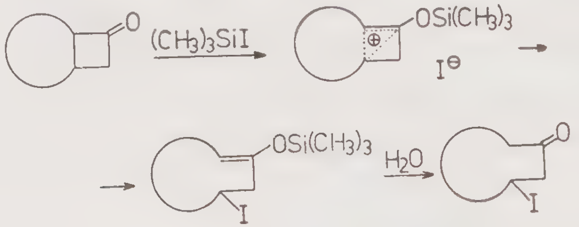


Der bei der Reaktion gebildete Tricyclus wird im allgemeinen zunächst dehalogeniert, wobei sich die Methoden mit Tributylzinnhydrid [38,42-44], mit Zink in Essigsäure [38,45,46] und mit methanolischer NH_4Cl-Lösung [47] bewährt haben. Danach folgt die Ringöffnung, die zum gewünschten Bicyclus führt. Dazu bieten sich zwei Reagenzien an. Im ersten Fall arbeitet man in mit HCl-Gas gesättigtem Dichlormethan und benutzt Thiophenol als Nukleophil [48].

Folgender Mechanismus erscheint plausibel:



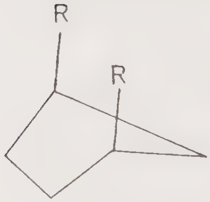
Im zweiten Fall wird ein Katalysator wie ZnI_2 oder Hg/H_2O in CCl_4 als Lösungsmittel verwendet. Als Reagens zur Ringöffnung dient Trimethyliodsilan [49]. Der Mechanismus ist analog:

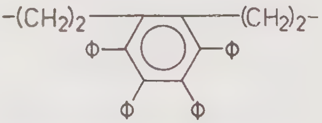


Diese Arbeit beschreibt die Synthese des Bicycloalkins 22, bei dem zum Aufbau des Ringsystems der erste Weg, nämlich eine Ringschlußreaktion nach Art der Acyloinkondensation, gewählt wird. Die Bildung der Dreifachbindung erfolgt aus dem Bishydrazon durch oxidative Spaltung mit Bleitetraacetat (b im Schema Seite 7). Danach wird über die Synthese eines der isomeren Bicyclen I-23/I-24 berichtet, bei welcher der Weg über die Öffnung eines tricyclischen Systems beschritten wird. Die Dreifachbindung wird mit der Selenadiazolmethode (f im Schema Seite 7) erzeugt. Zum Schluß wird der Bildungsweg für die Bicycloalkine 25 und 26 diskutiert.

2. Synthese von Bicyclo[6.2.1]undecin-4 (22)

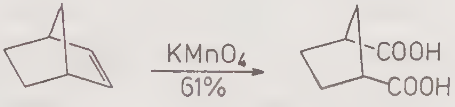
Die Synthese beginnt mit der Oxidation von Norbornen 27 mit $KMnO_4$ zu cis-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure 28 (siehe Schema Seite 14). Diese wird ins Disäurechlorid übergeführt und einer Arndt-Eistert-Homologisierung unterzogen. Über das Bisdiazoketon 28b erhält man durch eine Wolff-Umlagerung in methanolischer Lösung den cis-Cyclopentan-1,3-diessigsäuredimethylester 28c, der zur Säure 29 verseift wird. Die Abfolge der gleichen Reaktionsschritte führt in einer wiederholten Arndt-Eistert-Reaktion über 29a und 29b zum cis-Cyclopentan-1,3-dipropionsäuredimethylester 30.
Der Ringschluß zum bicyclischen Acyloin 32 erfolgt mit dem reinen Ester mit Natrium in Toluol unter Verwendung eines Überschusses an Trimethylchlorsilan. Es bildet sich zunächst der sehr hydrolyseempfindliche Bistrimethylsilylether 31, der zum Acyloin 32 verseift wird. Die Oxidation des rohen Acyloins gelingt mit Dimethylsulfoxid in Acetanhydrid. Das Diketon 33 wird mit Hydrazin in das Bishydrazon 34 übergeführt, das schließlich mit Bleitetraacetat in Methylenchlorid zum Bicyclo[6.2.1]undecin-4 22 oxidiert wird, welches man in 29% Ausbeute isoliert.
Die Dreifachbindung des Acetylens 22 zeigt eine erhöhte Reaktivität im Vergleich zu ungespannten Alkinen. Mit Tetraphenylcyclopentadienon (TPCP) entsteht das Addukt 35 in 51% Ausbeute.



27	-R...R-	:	-CH=CH-
28	R	:	COOH
28a	R	:	COCl
28b	R	:	$CO-CHN_2$
28c	R	:	$CH_2-COOCH_3$
29	R	:	CH_2-COOH
29a	R	:	CH_2-COCl
29b	R	:	$CH_2-CO-CHN_2$
30	R	:	$CH_2-CH_2-COOCH_3$
31	-R...R-	:	$-(CH_2)_2-C(OSi(CH_3)_3)=C(OSi(CH_3)_3)-(CH_2)_2-$
32	-R...R-	:	$-(CH_2)_2-C(=O)-CH(OH)-(CH_2)_2-$
33	-R...R-	:	$-(CH_2)_2-C(=O)-C(=O)-(CH_2)_2-$
34	-R...R-	:	$-(CH_2)_2-C(=N\sim NH_2)-C(=N\sim NH_2)-(CH_2)_2-$
22	-R...R-	:	$-(CH_2)_2-C\equiv C-(CH_2)_2-$
35	-R...R-	:	

2.1. Darstellung von cis-Cyclopentan-1,3-dipropionsäure-dimethylester 30

Ziel der Synthese ist es, ein bicyclisches Alkin zu erhalten, bei dem ein Cyclopentanring über die acetylenische Brücke in cis-Stellung 1,3-verbrückt ist. Die gewünschte cis-Konfiguration wird in das Molekül eingebracht, wenn man die Doppelbindung von Norbornen 27 oxidativ spaltet. Die Reaktion gelingt mit $KMnO_4$ in wäßriger Lösung in 61% Ausbeute und führt zu cis-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure 28 [50]:

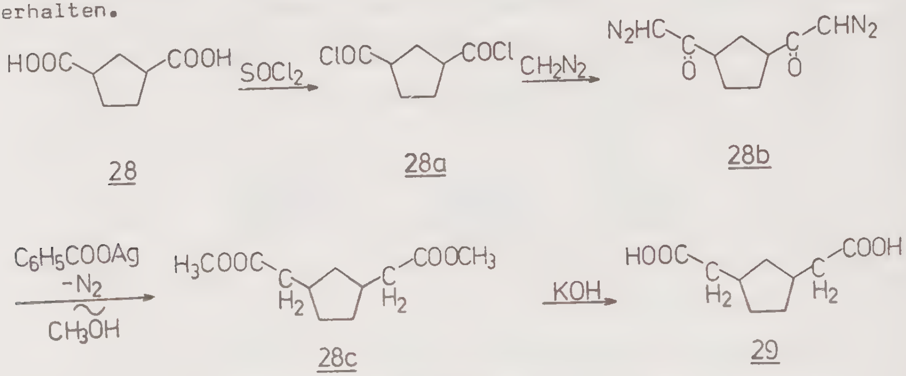


27 28

Das IR-Spektrum der Carbonsäure 28 zeigt eine sehr breite Absorption der O-H-Valenzschwingung um 3000 cm^{-1}. Die Carbonylbande liegt bei 1680 cm^{-1}. Weitere intensive Absorptionen finden sich bei 1410 (δ_{OH}), 1215 und 945 cm^{-1}. Diese letzte Bande rührt von der OC-OH-in plane-Deformationsschwingung her.

Die Verlängerung der Kohlenstoffkette ist mit einer Arndt-Eistert-Homologisierung [51] möglich. Dazu führt man die Dicarbonsäure 28 mit Thionylchlorid ins Disäurechlorid 28a über, welches mit Diazomethan [52,53] das Bisdiazoketon 28b bildet. Unter der Einwirkung von Silberbenzoat in Triethylamin spaltet 28b bereits bei Raumtemperatur Stickstoff ab. Die katalysierte Wolff-Umlagerung [54-58] führt zu einem Keten,

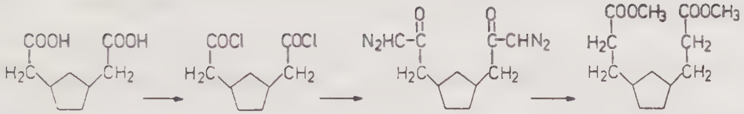
welches in methanolischer Lösung sofort den Methylester 28c bildet. Durch alkalische Verseifung wird daraus die cis-Cyclopentan-1,3-diessigsäure 29 erhalten. Diese Reaktionsfolge [59] ergibt bei Verwendung sorgfältig getrockneter Lösungsmittel eine Ausbeute von 23%. Westman und Mitarbeiter [60] haben bei der Homologisierung der entsprechenden Cyclohexan-1,3-dicarbonsäure die wesentlich bessere Ausbeute von 55% erhalten.



Die sehr intensive Bande der N=N-Valenzschwingung bei der Diazoverbindung 28b liegt im IR-Spektrum bei 2100 cm^{-1}. Die Carbonylbanden finden sich bei ca. 1630 cm^{-1}.

Bei der Diessigsäure 29 erkennt man wieder die breite ν_{OH}-Bande um 3000 cm^{-1}. Die C=O-Valenzschwingung absorbiert bei 1690 cm^{-1}. Weitere intensive Banden erscheinen bei 1433 (δ_{CH_2}), 1400 (δ_{OH}), 1330, 1280, 1215 und 920 cm^{-1}.

Wendet man drei Schritte dieser Reaktionsfolge - von der Säure bis zum Ester - ein zweites Mal an, so erreicht man aus 29 bei der gesamten Homologisierung über 29a und 29b den Dimethylester 30 in einer Ausbeute, die auf 38% gesteigert werden konnte.



<u>29</u> <u>29a</u> <u>29b</u> <u>30</u>

Auch die Diazoverbindung <u>29b</u> zeigt in ihrem IR-Spektrum die charakteristischen Absorptionen der N=N- und C=O-Valenzschwingungen. Sie liegen interessanterweise genau gleich wie bei dem niedrigeren Homologen <u>28b</u>, nämlich bei 2100 und ca. 1630 cm^{-1}.

Im Unterschied zu den Säuren <u>28</u> und <u>29</u> fehlen im IR-Spektrum des cis-Cyclopentan-1,3-dipropionsäuredimethylesters <u>30</u> die von der OH-Gruppe herrührenden Banden. Dafür erkennt man bei 2900 cm^{-1} die sehr scharfe Absorption der C-H-Valenzschwingung. Die Carbonylbande liegt mit 1740 cm^{-1} bei beträchtlich höheren Wellenzahlen als bei den Säuren. Weitere Banden finden sich bei 1435 (δ_{CH_2}), 1355 und 1250 cm^{-1} (ν_{C-O}).

<u>^{1}H-NMR-Spektren</u>

Westman und Mitarbeiter [60] haben die ^{1}H-NMR-Spektren der analogen cis-Cyclohexan-1,3-dicarbonsäure und -diessigsäure untersucht. Während das Cyclohexananaloge von <u>28</u> ein unaufgelöstes Band von Signalen zwischen δ=1.3 und δ=2.8 zeigt, erscheint das Spektrum von <u>28</u> in $CDCl_3$ etwas differenzierter. Eine breite Absorption um δ=3.8 rührt von den OH-Gruppen her, während das Dreilinien-Multiplett bei δ=2.87 von den beiden tertiären Protonen an C-1 und C-3 stammt. Das Triplett der C-2-Wasserstoffe liegt bei δ=2.25, das Multiplett der übrigen vier H bei δ=2.01.

Die Protonen-Spektren von 29 und seinem Cyclohexananalogen stimmen dagegen recht gut überein. Während das letztere ein scharfes Signal der Methylenprotonen der Seitenketten bei δ=2.29 besitzt, das von einem breiten Band unaufgelöster Absorptionen zwischen δ=2.5 und δ=0.6 überlagert ist, findet sich bei 29 das intensive Methylensignal bei δ=2.31. Die übrigen Signale liegen zwischen δ=2.3 und δ=0.7.

Im Spektrum des cis-Cyclopentan-1,3-dipropionsäuredimethylesters 30 liegt das Singulett der sechs Methylprotonen bei δ=3.62. Die vier Methylenwasserstoffe in α-Stellung zur Estergruppierung geben ein Triplett bei δ=2.27. Die übrigen zwölf aliphatischen Protonen absorbieren zwischen δ=1.9 und δ=1.1.

^{13}C-NMR-Spektren

Die chemischen Verschiebungen im ^{13}C-NMR-Spektrum der Verbindungen 28, 29 und 30 sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Zuordnungen wurden mit Hilfe von off resonance-Experimenten durchgeführt.

Tabelle 1

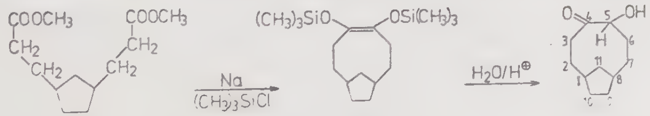
^{13}C-Verschiebungen der Verbindungen 28, 29 und 30 in CD_3OD (δ-Werte bez. TMS)

	Fünfring			Seitenketten			
Verbindung	CH	CH_2	CH_2-CH_2	α-CH_2	β-CH_2	C=O	OCH_3
28	45.1	34.5	30.4	-	-	179.0	-
29	37.6	40.8	32.2	41.3	-	177.0	-
30	39.3	39.6	30.9$^+$	31.2$^+$	33.0	174.0	51.1

$^+$ Zuordnung evtl. zu vertauschen

2.2. Darstellung von Bicyclo[6.2.1]undeca-4,5-dion 33

Die Acyloien-Kondensation, die zum Ringschluß des Diesters 30 führt, kann mit Natrium in Dioxan durchgeführt werden [61]. Bessere Ergebnisse habe ich in diesem Fall allerdings mit einer Variante erzielt, bei der mit einem Überschuß an Trimethylchlorsilan [62,63] gearbeitet wird. Man verwendet als Lösungsmittel sehr gut getrocknetes Toluol und führt die gesamte Reaktion unter Rein-Stickstoff durch. Das als Elektronenüberträger fungierende Natrium wird in geschmolzenem Zustand durch einen mechanischen Rührer dispergiert, damit seine Oberfläche so groß wie möglich ist. Durch die Verwendung von Trimethylchlorsilan kann die Reaktionszeit erheblich verkürzt werden. Der verdünnte Ester wird mit dem Reagens zusammen langsam zur Reaktionsmischung getropft, wodurch die Konzentration des Reaktanten stets sehr niedrig gehalten wird. In der ersten Stufe bildet sich ein Bistrimethylsilylether (31), der äußerst hydrolyseempfindlich ist. Eine Reinigung dieser Verbindung ist nicht zweckmäßig und auch nicht erforderlich, wie das ^{1}H-NMR-Spektrum des rohen Silylethers 31 zeigt; vielmehr wird 31 in Tetrahydrofuran aufgenommen und bei einem Zusatz von etwas wäßriger HCl unter Stickstoff hydrolysiert. Durch Abspaltung von zwei Molekülen $(CH_3)_3SiOH$ bildet sich das Acyloin Bicyclo[6.2.1]undecan-4-on-5-ol 32, das zunächst wieder kernresonanzspektroskopisch charakterisiert wird.



30 31 32

Die Oxidation von 32 wird mit Dimethylsulfoxid in Acetanhydrid durchgeführt [63-66]. Es entsteht das Diketon 33, das gründlich von letzten Resten DMSO befreit wird, bevor es über eine Kieselgelsäule (1 x 110 cm) mit Benzol/Hexan 1:1 gereinigt wird.

32 33

Man erhält Bicyclo[6.2.1]undecan-4,5-dion 33 in insgesamt 7% Ausbeute, bezogen auf den eingesetzten cis-Cyclopentan-1,3-dipropionsäuredimethylester 30.

^{1}H-NMR-Spektren

Die 18 Protonen der beiden Trimethylsilylgruppen von Verbindung 31 geben im ^{1}H-NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) ein scharfes Singulett bei δ=0.16. Die übrigen 16 Wasserstoffe des Moleküls absorbieren zwischen δ=2.1 und δ=1.0. Im 90 MHz-Spektrum ist keine Unterscheidung der einzelnen Signale möglich. Die intensivste Absorption liegt bei δ=1.66.

Im Protonenspektrum des Acyloins 32 kann man dagegen drei Signalgruppen unterscheiden. Das Multiplett bei δ=3.60 rührt von dem zur Hydroxylgruppe geminalen H am C-5 her. Die beiden Protonen an C-3 in α-Stellung zur Carbonylgruppe verursachen ein Multiplett, dessen Zentrum bei δ=2.40 liegt. Alle übrigen Absorptionen bilden ein breites Band zwischen δ=2.1 und δ=1.1. Bei δ=1.70 liegt das Intensitätsmaximum.

Beim Diketon <u>33</u> findet sich im ^{1}H-NMR-Spektrum bei δ=2.59 das von den vier zu den Carbonylgruppen in Nachbarstellung stehenden Protonen stammende Multiplett. Ein breites Band strukturierter Absorptionen zwischen δ=2.4 und δ=1.2 rührt von den übrigen Wasserstoffatomen her.

In allen drei ^{1}H-NMR-Spektren von <u>31</u>, <u>32</u> und dem ungereinigten Diketon <u>33</u> erscheint als geringfügige Verunreinigung das Signal eines Aldehydprotons bei δ=9.73 (Triplett). Bei der Acyloinkondensation (<u>30</u> → <u>31</u>) entsteht also als Nebenprodukt ein Aldehyd, vermutlich infolge einer Reduktion der $COOCH_3$-Estergruppe von <u>30</u>.

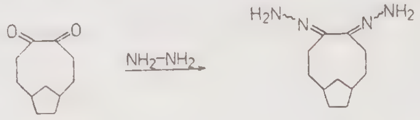
^{13}C-NMR- und Massenspektrum von 33

Der Carbonylkohlenstoff des Diketons <u>33</u> liegt im ^{13}C-NMR-Spektrum bei δ=209.9. Zwei benachbarte Signale bei δ=37.3 und δ=37.0 kann man den Brückenkopfatomen C-1 und C-8 und den in α-Stellung zu den Carbonylkohlenstoffen stehenden C-3 und C-6 zuordnen. Die Absorption der Methylenbrücke C-11 erscheint bei δ=32.4, während die Signale von C-2/7 und C-9/10 bei δ=31.9 und δ=31.0 liegen.

Das Massenspektrum von <u>33</u> zeigt eine Folge von Abspaltungen mit der Differenz 14. Außer dem Molekülpeak, der bei m/e=180 auftritt, kommt es zu Fragmentionen bei m/e=166 $(M+H-CH_3]^{+\bullet})$, 152, 138 usw.. Der Basispeak wird von dem C_5H_7-Ion gebildet, das aus der Cyclopentaneinheit entsteht, die dem Bicyclus <u>33</u> zugrunde liegt.

2.3. Darstellung von Bicyclo[6.2.1]undeca-4,5-dion-bishydrazon 34

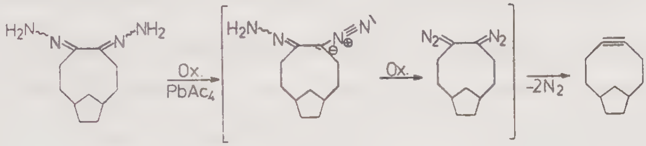
Von den möglichen Synthesewegen, die von einem 1,2-Diketon zum Alkin führen [1,67-69], wurde derjenige eingeschlagen, bei dem die Umsetzung mit Hydrazin erfolgt und das entstandene Bishydrazon mit einem Oxidationsmittel zum Acetylen gespalten wird (siehe Schema Seite 7). Zwar reagiert Hydrazin mit Ketonen im allgemeinen in geringerer Ausbeute als Tosylhydrazin [1], bei der nachfolgenden oxidativen Spaltung mit Bleitetraacetat entsteht das Cycloalkin jedoch in der höchsten Gesamtausbeute aus dem Bishydrazon. Im vorliegenden Fall wurde das Diketon 33 bei -20°C mit einem Überschuß an Hydrazin in ethanolischer Lösung behandelt [70]. Es entstand ein Bishydrazon unbekannter Stereochemie, vermutlich ein syn-anti-Gemisch, das sofort weiter zum Cycloalkin umgesetzt wurde.



33 34

2.4. Darstellung von Bicyclo[6.2.1]undecin-4 22

Das Bishydrazon 34 wird in etwas absolutem Methylenchlorid gelöst und einige Minuten lang mit einem etwa vierfachen Überschuß an Bleitetraacetat [71] behandelt.



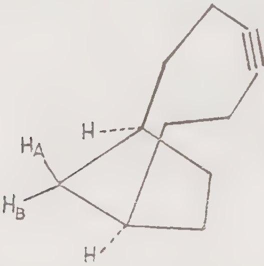
34 22

Es entsteht in 29% Ausbeute das bereits an seinem knoblauchartigen Geruch erkennbare Acetylen 22, welches über eine Kieselgelsäule (2 x 30 cm) mit Petrolether 30-50 als Elutionsmittel gereinigt wird.
Bicyclo[6.2.1]undecin-4 22 ist eine farblose Flüssigkeit, die nicht ohne Zersetzung destilliert werden kann.

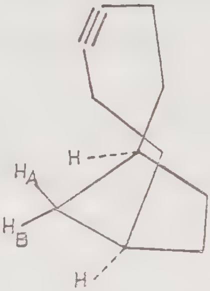
Konformationen

Grundsätzlich sind für Bicyclo[6.2.1]undecin-4 22 vier mögliche Konformationen in Betracht zu ziehen. Dabei ist berücksichtigt, daß aufgrund des Syntheseweges eine cis-Verknüpfung der Brückenköpfe vorliegt (siehe Abbildungen Seite 24).
Die Wasserstoffe an den Brückenkopfatomen können pseudo-equatoriale Positionen wie in A_1 oder A_2 einnehmen oder pseudoaxiale Positionen wie in B_1 oder B_2. Eine gemischte Kombination equatorial/axial ist aufgrund synthetischer Argumente undenkbar. Das als Ausgangsverbindung gewählte Norbornen gewährleistet eine cis-Konfiguration in der bei der Oxidation gebildeten Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure (siehe

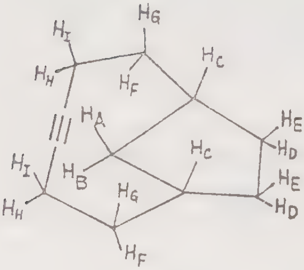
Schema Seite 14). Auch im Schritt der Wolff-Umlagerung bei der nachfolgenden Arndt-Eistert-Homologisierung ist eine cis-trans-Isomerisierung nicht möglich [54].



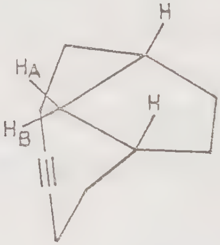
A_1



A_2



B_1



B_2

Die axialen C-C-Bindungen in A_1 und A_2 verursachen eine starke geometrische Spannung [72]. Die Winkel an der Dreifachbindung weichen dabei erheblich von 180° ab. Eine annähernd lineare C-C≡C-C-Anordnung wird in den Konformationen B_1 und B_2 realisiert. Dafür besteht in B_1 eine ungünstige Wechselwirkung der Dreifachbindung mit den Wasserstoffatomen H_A und H_B, in B_2 besonders mit H_B. Die Konformationen A_1 und A_2 können sich nicht direkt ineinander umwandeln. Das vollständige Gleichgewicht sieht so aus:

$$A_1 \rightleftharpoons B_2 \rightleftharpoons B_1 \rightleftharpoons A_2$$

Das ^{1}H-NMR-Spektrum ermöglicht die Bestimmung der vorliegenden Konformation.

<u>^{1}H-NMR-Spektren</u>

Das bei 400 MHz in $CDCl_3$ aufgenommene ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt im aliphatischen Bereich mehrere komplexe Multipletts, die mit homonuklearen Doppelresonanz-Experimenten zugeordnet werden können. Anhand dieser Messungen kann man das am wenigsten strukturierte Multiplett bei δ=2.40 den Wasserstoffen H_C an den Brückenkopfatomen zuweisen. H_H und H_I in α-Stellung zur Dreifachbindung absorbieren bei δ=2.32 und δ=2.11. Ihr Spin-System vereinfacht sich bei Einstrahlung in die Absorption von H_F und H_G zu einem AB-System mit einer Kopplungskonstanten von ^{2}J=15.0 Hz.

Die Signale von H_D, H_E, H_F und H_G bilden zwei gut strukturierte Multipletts bei δ=1.78 und δ=1.65. Es läßt sich durch die Doppelresonanz-Messungen zeigen, daß H_D und H_F einerseits und H_E und H_G andererseits für die dicht beieinander liegenden Absorptionen verantwortlich sind. Bei Einstrahlung in eines der beiden Multipletts verändert sich durch Spinentkopplung das jeweils andere Signal beträchtlich. Die wahrscheinlichste Zuordnung ist: H_E/δ=1.79, H_G/δ=1.77, H_F/δ=1.66 und H_D/δ=1.64.

Von besonderem Interesse sind die Protonen H_A und H_B der Methylenbrücke. Ihre Resonanzen können bei δ=2.05 und δ=1.98 beobachtet werden. Einstrahlung in die H_C-Frequenz führt zu einem AB-Spektrum mit ^{2}J=13.8 Hz.

Die chemischen Verschiebungen von H_A und H_B liegen bei relativ

tiefem Feld und zeigen deutlich den Anisotropieeinfluß der Dreifachbindung. Daraus folgt eindeutig, daß man die Konformationen A_1 und A_2 ausschließen kann. Da der diatrope Shift für H_A und H_B fast gleich ist, sollte das Acetylen bei Raumtemperatur die Konformation B_1 mit C_s-Symmetrie besitzen. Wenn B_2 überhaupt vorhanden ist, dann nur zu einem geringen Ausmaß. Im Temperaturbereich zwischen 210 und 320 K ist keine Veränderung des ^{1}H-NMR-Spektrums zu beobachten.

Aromatische Lösungsmittel wie Benzol verursachen häufig Verschiebungen der H-Absorptionen bis zu 0.5 ppm gegenüber $CDCl_3$. Dieser Effekt ist auch bei dem Alkin <u>22</u> feststellbar. Da die verschiedenen Protonen in unterschiedlichem Maße beeinflußt werden, verändert sich das ^{1}H-NMR-Spektrum erheblich. Gegenüber den in $CDCl_3$ und auch in CD_2Cl_2 gemessenen Spektren beobachtet man im 400 MHz-Spektrum von <u>22</u> in Benzol eine Spreizung der Multipletts. Die beiden von den Protonen H_D, H_E, H_F und H_G herrührenden Multipletts bei δ=1.78 und δ=1.65 spalten nun in drei Signale mit dem Integralverhältnis 1:2:1 auf, wobei die Differenzen der chemischen Verschiebungen gegenüber der bei tiefstem Feld liegenden Absorption (H_E) $\Delta\delta$=0.21 und $\Delta\delta$=0.37 betragen.

Die Signale aller übrigen Wasserstoffatome rücken zusammen. Nach wie vor liegt allerdings das unstrukturierte Multiplett der Brückenkopfprotonen H_C bei tiefstem Feld. Auch im Benzol-Spektrum ist keine Temperaturabhängigkeit des Signalmusters festzustellen.

Abschirmung im Bereich der Dreifachbindung

Vor einigen Jahren haben Agarwal und McGlinchey [72] ein quantitatives Modell für die anisotrope Abschirmung eines externen Magnetfeldes im Bereich einer C≡C-Dreifachbindung vorgestellt. Durch eine große Anzahl von Beispielen ist die Hochfeldverschiebung eines acetylenischen Protons, das in der Richtung der C≡C-Achse steht, gut dokumentiert. Andererseits ist es mit Schwierigkeiten verbunden, die vorhergesagte Tieffeldverschiebung im Bereich der Entschirmung, nämlich in den Richtungen senkrecht zur C≡C-Dreifachbindung, nachzuweisen, weil dieser Effekt natürlich rasch abnimmt, wenn der Abstand d zum Zentrum der Dreifachbindung größer wird. Überdies waren bisher gar keine Moleküle bekannt, bei denen ein Proton sehr nah an der Mitte der Dreifachbindung sitzt. Selbst die besten bislang bekannten Beispiele haben d-Werte von über 240 pm.

Nach der Theorie von Agarwal und McGlinchey entspricht dieser Wert der relativ geringen Tieffeldverschiebung von $\Delta\delta \leq 0.4$. In Cyclooctin absorbieren beispielsweise die γ-Protonen bei $\delta = 1.58$ und zeigen damit praktisch keine Verschiebung $\Delta\delta$ gegenüber Cyclooctan. Stellt man die schnelle Ringinversion bei Raumtemperatur in Rechnung, so sollte nach dem erwähnten Modell $\Delta\delta = 0.2$ betragen. Man beobachtet jedoch nur bei tiefen Temperaturen eine geringe Tieffeldverschiebung der pseudoaxialen γ-Protonen, wenn die C_2-Konformation "eingefroren" ist.

Das bicyclische Acetylen <u>22</u> ist nun ein System, das gut geeignet ist, die Theorie zu überprüfen. Die Protonen H_A

oder H_B sollten einen Abstand von ungefähr 150 pm vom Zentrum der Dreifachbindung haben, was einem $\Delta\delta$ von etwa 1 ppm entspricht. Die beobachtete Verschiebung liegt bei $\Delta\delta \approx 0.8$. Grundsätzlich bestätigt dieser Wert das Modell für die anisotrope Abschirmung eines externen Magnetfeldes im Bereich der C≡C-Dreifachbindung, wenngleich die Tieffeldverschiebung in der entschirmenden Zone wohl etwas überschätzt wird, zumindest soweit es sich um gespannte cyclische Alkine wie Cyclooctin oder Bicyclo[6.2.1]undecin-4 <u>22</u> handelt.

<u>^{13}C-NMR-Spektrum</u>

Das Acetylen <u>22</u> besitzt in der Konformation B_1 eine Spiegelebene, die durch die Dreifachbindung zwischen C-4 und C-5 sowie durch die Bindung zwischen C-9 und C-10 hindurchgeht. Das Atom C-11 der Methylenbrücke liegt in der Spiegelebene. Im ^{13}C-NMR-Spektrum sind daher sechs Signale zu erwarten. Tatsächlich findet man zunächst zwei Absorptionen bei δ=37.2 bzw. δ=36.7, die man den Brückenkopfatomen C-1 und C-8 bzw. dem einzelnen Brückenkohlenstoff C-11 zuordnen kann. Die letztere hat eine geringere Intensität. Die beiden Signale bei δ=31.2 und δ=30.0 stammen von den Atomen C-2 und C-7 bzw. C-9 und C-10. Eine eindeutige Zuweisung kann hier nicht erfolgen. Bei δ=15.4 liegt der Wert für die Absorption der beiden in α-Stellung zur Dreifachbindung stehenden Kohlenstoffe C-3 und C-6. Er erscheint bei recht hohem Feld. Für C-Atome in Nachbarschaft zu Dreifachbindungen ist ein solcher Wert allerdings nicht ungewöhnlich.

Besonderes Interesse beansprucht die Lage des Signals der

acetylenischen Kohlenstoffe. Die chemische Verschiebung solcher C-Atome ist ein gutes Maß für die geometrische Spannung [4]. Umso höher die Spannung ist, bei desto höherem Feld liegt die Absorption der sp-hybridisierten C-Atome. Der Wert von δ=89.0, den man bei Bicyclo[6.2.1]undecin-4 <u>22</u> findet, paßt sich den bisher bekannten Daten zwanglos ein (siehe Tabelle 2). Die geometrische Ringspannung sollte zwischen der von Cyclooctin <u>39</u> und der von Cyclononin <u>38</u> liegen, was die oben angeführte Argumentation erhärtet, daß <u>22</u> in der Konformation B_1 vorliegt.

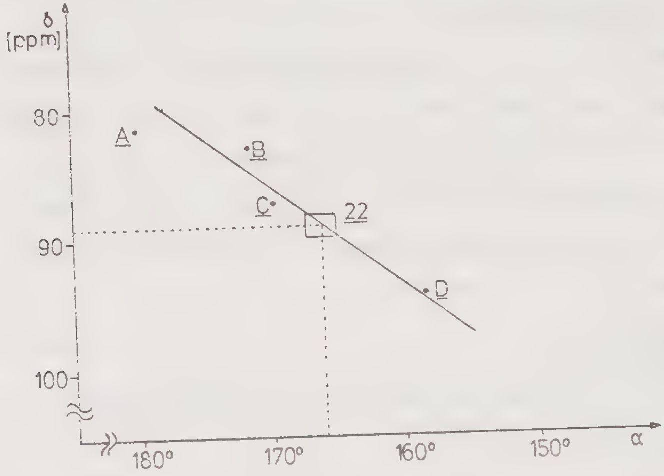
<u>Tabelle 2</u>
^{13}C-Verschiebungen und Winkel der acetylenischen Kohlenstoffe in Cycloalkinen (δ-Werte in $CDCl_3$ bez. TMS)

Verbindung	δ-Wert	Winkel	Literatur
Cyclododecin <u>36</u> (<u>A</u>)	81.5	180°	4)
Cyclodecin <u>37</u> (<u>B</u>)	83.0	171.6° (b)	4), 73)
Cyclononin <u>38</u> (<u>C</u>)	87.5	169.7° (b)	73), 74)
Bicyclo[6.2.1]undecin-4 <u>22</u>	89.0	-	
Cyclooctin <u>39</u> (<u>D</u>)	94.4	158.5° (g)	4), 75)

(b = berechnet   g = gemessen)

Aus der Korrelation der chemischen Verschiebungen mit den Bindungswinkeln an den acetylenischen C-Atomen kann man einen Winkel zwischen 160° und 170° entnehmen, also wiederum zwischen Cyclooctin und Cyclononin (siehe Abbildung Seite 30).

Abbildung: Korrelation der ^{13}C-Verschiebungen δ mit den Bindungswinkeln α an acetylenischen Kohlenstoffen



Diesen Ergebnissen entspricht die relative thermische Stabilität von 22. Es kann bei Zimmertemperatur mehrere Wochen aufbewahrt werden. Dennoch zeigt die Dreifachbindung im Vergleich zu normalen, ungespannten Alkinen eine erhöhte Reaktivität. In 51% Ausbeute bildet sich mit Tetraphenylcyclopentadienon (TPCP) das Addukt 35 (siehe Kapitel 2.4.1.).

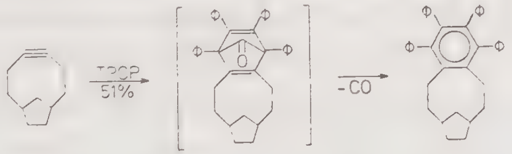
Massenspektrum

Mit geringer Intensität treten im Massenspektrum der Molekülpeak bei m/e=148 (1%) und der (M-1)-Peak bei m/e=147 (2%) auf. Durch fortgesetzte Abspaltung von C_nH_{2n+1}-Fragmenten kommt es zu einem für Kohlenwasserstoffe charakteristischen Fragmentierungsmuster. Es erscheinen Peaks bei m/e=133, 119 und 105. Der Basispeak ist m/e=91.

Die Dreifachbindung des Acetylens 22 ist IR-inaktiv. Eine weitere Charakterisierung der Verbindung erfolgt durch die Bildung des Adduktes 35.

2.4.1. Reaktion von 22 mit Tetraphenylcyclopentadienon

Man setzt eine kleine Menge von Bicyclo[6.2.1]undecin-4 22 mit einem zehnfachen Überschuß an Tetraphenylcyclopentadienon (TPCP) um, indem man einige Stunden in Benzol am Rückfluß kocht. Durch Chromatographie an einer Kieselgelsäule (2 x 40 cm) mit Petrolether 30-50/Benzol 7:3 als Elutionsmittel wird der Rückstand gereinigt und anschließend aus Ethanol umkristallisiert. So erhält man in 51% Ausbeute das Addukt 5,6,7,8-Tetraphenyltricyclo[10.2.1.0^{4,9}]pentadeca-4,6,8-trien 35, das einen Schmelzpunkt von 224°C hat.



22 35

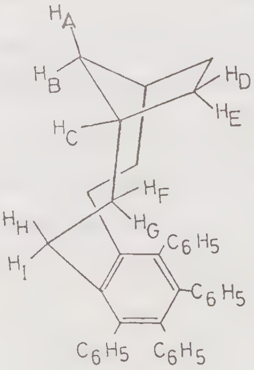
Das IR-Spektrum von 35 zeigt bei 3055 und 3020 cm^{-1} zwei Banden der aromatischen und bei 2930 cm^{-1} die Bande der aliphatischen C-H-Valenzschwingung. Die Aromaten-Ringschwingungen liegen bei 1600 und 1495 cm^{-1}, die CH_2-Deformation bei 1440 cm^{-1}. Im Bereich der aromatischen Deformationen liegen die intensivsten Banden bei 725 (C-H-out of plane-Schwingung) und 690 cm^{-1} (Ringdeformation).

Im 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum bilden die 20 aromatischen Wasserstoffe ein breites Multiplett zwischen δ=7.13 und δ=6.58. Die vier entschirmten Protonen H_H und H_I in α-Stellung zum aromatischen Ring geben ein Signal bei δ=3.02, das aus drei breiten Absorptionen besteht, und ein weiteres bei δ=2.83, das acht Linien bildet. Die H_C an den Brückenkopfatomen zeigen bei δ=2.30 ein Multiplett, das wie im Acetylen <u>22</u> nur eine schwache Strukturierung aufweist. Gemeinsam erzeugen die Protonen H_D, H_E, H_F und H_G ein komplexes Signal, das sein Zentrum bei δ=1.69 hat. Bei höchstem Feld liegen schließlich H_A und H_B, die Protonen der Methylenbrücke. Ihnen kann man das Multiplett bei δ=1.33 zuordnen.

Wie allgemein bei Addukten wie <u>35</u> findet man im Massenspektrum keine sehr charakteristischen Fragmentierungen. Basispeak ist der Molekülpeak bei m/e=504. Der Isotopenpeak bei m/e=505 tritt mit 41% Intensität auf. Das nächst intensive Signal ist bei m/e=490 und rührt von einer CH_3-Abspaltung aus dem $M+H]^{+}$-Ion her.

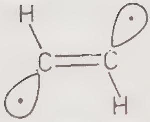
Für die tricyclische Verbindung <u>35</u> ist ein anderer räumlicher Aufbau anzunehmen als bei der bevorzugten Konformation B_1 des Acetylens <u>22</u> (siehe Seite 24). <u>35</u> liegt spannungsfrei in einer A-ähnlichen Konformation vor:

<u>35</u>



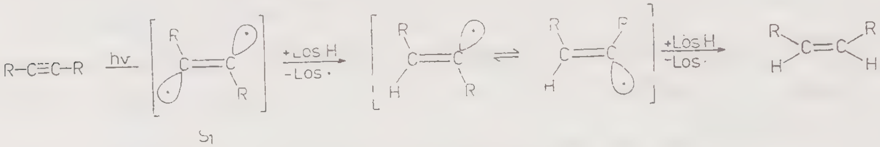
2.4.2. Photolyse von Bicyclo[6.2.1]undecin-4 22

Um das photochemische Verhalten dieses bicyclischen Acetylens zu untersuchen, wird eine verdünnte Lösung von Bicyclo[6.2.1]-undecin-4 22 in Pentan eine Stunde lang unter Stickstoff mit einer 450W Hanovia-Quecksilbermitteldrucklampe ohne Filter bestrahlt. Es werden neben wenig polymerem Material zwei Produkte erhalten, die sich durch Säulenchromatographie trennen lassen. Die erste Fraktion kann ganz rein gewonnen werden. Das Massenspektrum, das einen Molekülpeak bei m/e=150 zeigt, legt nahe, daß es sich bei der Verbindung um ein Hydrierungsprodukt der Ausgangsverbindung handelt. Dies kann durch das ^{1}H-NMR-Spektrum bestätigt werden. Zwölf aliphatische Protonen bilden ein Multiplett mit Schwerpunkt bei δ=1.3. Die vier Protonen in α-Stellung zur Doppelbindung geben zwei dicht beieinanderliegende Multipletts bei δ=2.02 bzw. δ=2.08, die das Aufspaltungsmuster von Quartetts zeigen. Sie liegen nach der Integration im Verhältnis von annähernd 2:1 vor. Das gleiche Phänomen findet man bei den olefinischen Signalen. Bei δ=5.27 bzw. δ=5.34 erscheinen zwei Multipletts, die komplizierte Aufspaltungsmuster zeigen. Ein Vergleich mit den ähnlichen Aufspaltungen bei cis-Cycloocten, cis/trans-Cyclododecen sowie cis/trans-Cyclopentadecen macht die Annahme wahrscheinlich, daß es sich hier um cis/trans-Isomere von Bicyclo[6.2.1]undecen-4 handelt.
Es ist bekannt, daß der erste angeregte Zustand S_1 von Acetylenen eine trans-Struktur besitzt [76]. Dieses Strukturelement kann als trans-Vinylbiradikal angesehen werden.



S_1

Den Mechanismus bei der Bestrahlung des Acetylens stellt man sich so vor, daß nach der Anregung in den S_1-Zustand eine H-Abstraktion vom Lösungsmittel stattfindet, was zu einem intermediären Monoradikal führt. Diese Spezies hat ursprünglich eine trans-Konfiguration, kann aber, wie gezeigt worden ist [77], zur cis-Form invertieren, bevor die zweite Wasserstoffabstraktion vom Lösungsmittel erfolgt:

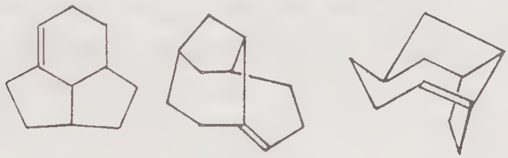


Wenn das zweite H-Atom auf die trans-Form übertragen wird, kommt es zur Bildung eines trans-Olefins, was bei offenkettigen Alkinen auch bevorzugt gefunden wird. Aus der cis-Konfiguration des Radikals heraus bildet sich entsprechend das cis-Olefin. Dieses wird, abgesehen von weiter unten zu besprechenden Produkten, die durch intramolekulare H-Abstraktionen gebildet werden, bei cyclischen Alkinen beobachtet, bei denen die Ringspannung die Entstehung eines trans-Olefins erschwert.

Die beiden Multipletts im ^{1}H-NMR-Spektrum von Bicyclo[6.2.1]-undecen-4 lassen sich nun so erklären, daß bei der Photoreduktion des Acetylens die zweite H-Abstraktion aus dem Lösungsmittel entweder sowohl zur cis- wie zur trans-Konfi-

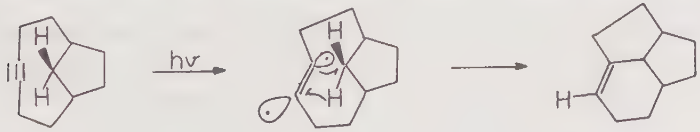
guration des Radikals entsprechend dem oben diskutierten Mechanismus verlaufen ist, oder daß nach der Bildung eines Isomeren eine photochemische cis/trans-Isomerisierung erfolgt. Dabei ist auffallend, daß Inoue und Mitarbeiter [77] bei der Belichtung von Cyclononin kein trans-Cyclononen nachgewiesen haben.

Dafür erhielten sie als Hauptprodukt ein bicyclisches Olefin, das durch intramolekulare Wasserstoffabspaltung entstanden war. Im vorliegenden Fall der Belichtung von Bicyclo-[6.2.1]undecin-4 22 könnten auf diese Weise drei verschiedene tricyclische Alkene gebildet werden:



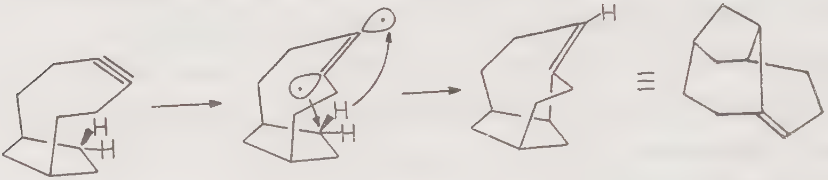
40 41 42

Geht man von der Konformation B_1 des Acetylens aus, dann sollte mit größter Wahrscheinlichkeit 40 entstehen:

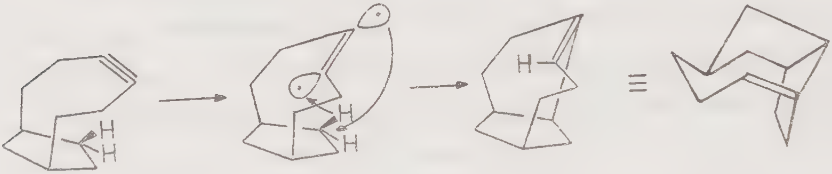


40

Analog bilden sich 41 und 42, wenn die intramolekulare H-Abspaltung aus der Konformation A_1 heraus erfolgt.



41



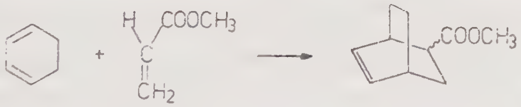
42

Tatsächlich enthielt die zweite Fraktion bei der im Anschluß an die Photolyse durchgeführten Säulenchromatographie ein Olefin der Masse m/e=148, das im ^{1}H-NMR-Spektrum ein Multiplett bei δ=5.2 für ein olefinisches Proton aufweist.
Eine spektroskopische Unterscheidung von 40, 41 und 42 ist schwer möglich, da alle drei Isomere die gleichen Strukturelemente besitzen.
40 ist der bei weitem am wenigsten gespannte Tricyclus.

3. Synthesekonzept für ein Bicyclo[4.2.2]decin

Neben der Möglichkeit, bicyclische Verbindungen durch Ringschlußreaktionen aus Monocyclen herzustellen, kann man auch, wie in der Einleitung beschrieben, einen anderen Weg gehen, indem man nämlich einen der Ringe eines Tricyclus öffnet.

Verhältnismäßig leicht zugänglich scheinen tricyclische Cyclobutanonderivate zu sein, die man durch [2+2]-Cycloaddition eines Ketens mit einem bicyclischen Olefin gewinnt [87]. Als Olefin war im vorliegenden Fall zunächst Bicyclo[2.2.2]-oct-2-en-5-carbonsäuremethylester 45 gewählt worden [78], da es sich gut durch Diels-Alder-Reaktion [79-82] aus 1,3-Cyclohexadien 43 und Acrylsäuremethylester 44 herstellen läßt [106]:

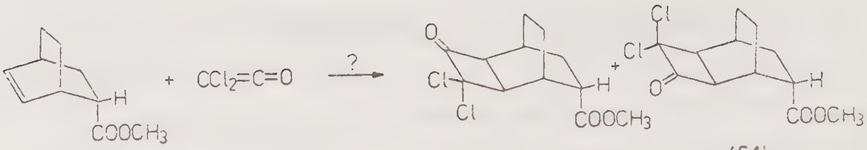


43 44 45

Bei dieser im Autoklaven durchgeführten [2π+4π]-Cycloaddition entsteht ein Gemisch zweier Isomere von 45, bei denen die Methylestergruppierung endo- bzw. exo-ständig zur C_2H_2-Brücke steht:

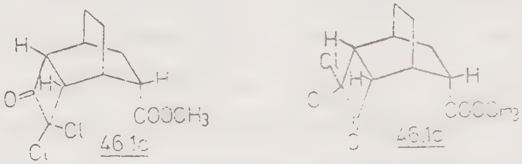
45.1 45.2

Das Isomerengemisch sollte getrennt und anschließend mit Dichlorketen zu dem gewünschten Tricyclus umgesetzt werden, z.B.:



45.1 46.1a 46.1b

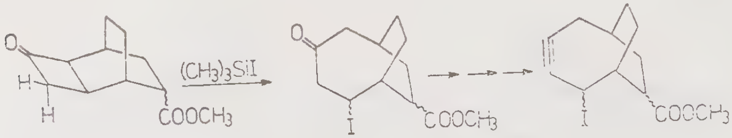
Zu erwarten wären pro Isomer vier Produkte, so z.B. für die endo-Verbindung 45.1 4,4-Dichlor-exo-tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]decan-3-on-7-endo-carbonsäuremethylester 46.1a und 4,4-Dichlor-exo-tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]decan-3-on-8-endo-carbonsäuremethylester 46.1b, sowie theoretisch die beiden Tricyclen 46.1c und 46.1d.



46.1c 46.1c

Bei analogen Reaktionen mit anderen Bicyclen war allerdings festgestellt worden [38], daß die Isomeren, denen hier 46.1c und 46.1d entsprechen, vermutlich aufgrund stereoelektronischer Faktoren, nicht entstehen.

Entfernt man nun durch Tributylzinnhydrid oder Zink in Essigsäure die beiden Chloratome und öffnet den Cyclobutanonring mit Hilfe des Reagenses Trimethyliodsilan [49], so erhält man, wie in Kapitel 4 ausführlicher beschrieben, den Bicyclus gewünschter Größe, der als Vorstufe zur Synthetisierung eines Acetylens dient, z.B.:



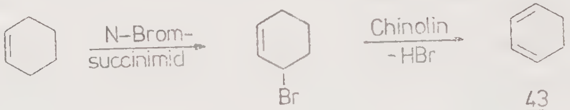
Trotz einer Reihe verschiedenartiger Versuche stellte es sich jedoch heraus, daß die [2+2]-Cyloaddition, die aus 45 zu den isomeren Tricyclen 46 führen sollte, nicht den gewünschten Erfolg ergibt. Weder die gängige Methode, bei der das Dichlorketen in situ durch Zutropfen von Triethylamin zu einer am Rückfluß kochenden Mischung von Dichloressigsäurechlorid und dem Olefin erzeugt wird [41,83], noch das Verfahren, bei dem aus Trichloressigsäurechlorid durch Chlorabspaltung mit aktiviertem Zink das Dichlorketen entsteht, das dann mit dem Olefin reagiert [46,84,85], bringen das gewünschte Ergebnis.

Schließlich wurde auch noch ein Verfahren angewandt, das vor allem bei unreaktiven oder sterisch gehinderten Olefinen zu verbesserten Resultaten führt, nämlich die Verwendung von Phosphoroxychlorid, das der Reaktionsmischung zugesetzt wird. Dieses [86] und die Variante von Rosini und Mitarbeitern [47], die auch Cycloalkene mit funktionellen Gruppen berücksichtigt, bringen ebenso keinen Erfolg. In allen Fällen wird der Ester annähernd quantitativ zurückgewonnen.

Es ist bekannt, daß bicyclische Kohlenwasserstoffe wie Norbornen und Norbornadien nur eine geringe Reaktivität gegenüber Dichlorketen zeigen [38], in den meisten Fällen konnte aber doch durch die oben aufgeführten Synthesevarianten die Ausbeute in zufriedenstellender Weise erhöht werden. Daher überrascht die völlige Reaktionsträgheit des Bicyclo[2.2.2]-oct-2-en-5-carbonsäuremethylesters 45.

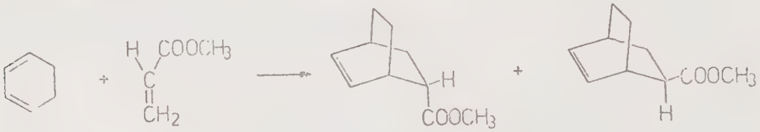
3.1. Darstellung von endo/exo-Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-5-carbonsäuremethylester 45

Ausgangsverbindungen für die Diels-Alder-Synthese sind 1,3-Cyclohexadien 43 und der käufliche Acrylsäuremethylester 44. Cyclohexen wird mit N-Bromsuccinimid in Allylstellung bromiert [88] und das gebildete 3-Bromcyclohexen mit einem Überschuß der Base Chinolin umgesetzt [89]. Man erhält 1,3-Cyclohexadien in insgesamt 65% Ausbeute.



43

Eine Mischung von 43 und 44 reagiert mit etwas Hydrochinon 24 Stunden lang bei 170°C im Autoklaven [90]. Man erhält das endo/exo-Gemisch von 45 in 65% Ausbeute.



43 44 45.1 6 : 1 45.2

Durch sorgfältige Säulenchromatographie an einer Kieselgelsäule (4 x 110 cm) mit Petrolether 30-50/Benzol 1:1 als Elutionsmittel ist eine Trennung der Isomeren möglich. Neben einer Mischfraktion erhält man die reinen Verbindungen 45.1 und 45.2 im Verhältnis 6:1. Dabei wird zuerst das exo-Isomere 45.2 eluiert.

NMR-Spektren

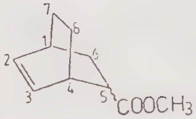
Erwartungsgemäß sehr ähnlich sind die ^{1}H-NMR-Spektren der beiden Verbindungen 45.1 und 45.2 (siehe Tabelle 3). Die olefinischen Protonen bilden jeweils ein Multiplett, das bei 45.1 bei δ=6.19 liegt und für die exo-Verbindung 45.2 den Wert von δ=6.30 aufweist. Ein scharfes Singulett wird von der Estermethylgruppe erzeugt und erscheint bei δ=3.59 (endo) bzw. δ=3.70 (exo). Bei den Signalen der übrigen aliphatischen Wasserstoffe kehren sich die Verhältnisse um. Hier liegen die Absorptionen der exo-Verbindung 45.2 bei höherem Feld. Das Proton am Kohlenstoffatom 5, an dem die Carboxylgruppe hängt, erzeugt bei 45.2 ein Multiplett bei δ=2.81, die beiden Brückenkopfwasserstoffe an C-1 und C-4 eines bei δ=2.43 und die verbleibenden sechs H-Atome absorbieren zwischen δ=1.64 und δ=1.09. Die entsprechenden Werte beim endo-Isomer 45.1 sind δ=2.89 (HC-5), δ=2.59 (HC-1,4) und die breite Signalgruppe von δ=1.74 bis δ=1.16 (H_2C-6,7,8).

Der gleiche Effekt ist in den ^{13}C-NMR-Spektren erkennbar. Nur eines der beiden olefinischen C-Atome absorbiert bei der exo-Verbindung bei tieferem Feld als beim endo-Isomeren. Die übrigen Signale liegen entweder gleich oder geringfügig hochfeldverschoben. Am stärksten betroffen ist C-8, auf das sich die unterschiedliche Stellung der Estergruppe besonders deutlich auswirkt. Die Zuordnung der in Tabelle 3 (Seite 42) zusammengestellten Signale folgt aus der Auswertung von off resonance-Messungen.

Tabelle 3

^{1}H- und ^{13}C-NMR-Absorptionen von 45.1 und 45.2 in $CDCl_3$

(δ-Werte bez. TMS)



	^{1}H-NMR 45.1 (endo)	^{1}H-NMR 45.2 (exo)		^{13}C-NMR 45.1 (endo)	^{13}C-NMR 45.2 (exo)
			CO	175.8	175.8
HC-2,3	6.19	6.30	C-2,3	135.1,131.3	135.1,133.7
OCH_3	3.59	3.70	OCH_3	51.5	51.6
HC-5	2.89	2.81	C-5	42.7	42.6
HC-1,4	2.59	2.43	C-1,4	32.4,29.4	32.4,29.3
H_2C-6,7,8	1.74-1.16	1.64-1.09	C-6	29.9	28.3
			C-7	25.4	25.1
			C-8	24.4	21.1

4. Synthese von endo-5-Iod-bicyclo[4.2.1]nonin-2 (I-24)

Das in Kapitel 3 vorgestellte Verfahren, über die Ringöffnung einer tricyclischen Verbindung zu einem Bicyclus mit funktioneller Gruppe zu kommen, welche die Einführung einer Dreifachbindung ermöglicht, soll im folgenden an Bicyclo[2.2.1]-hepten-2 (Norbornen) 27 verwirklicht werden. Norbornen ist ein billiges Ausgangsmaterial und steht in großer Menge zur Verfügung. Auch geringe Ausbeuten, die speziell von 27 berichtet werden [38], können deshalb in Kauf genommen werden.

Erster Schritt der Synthese (siehe Schema Seite 45) ist die Addition des in situ erzeugten Dichlorketens an das Olefin. Dazu bieten sich zwei Methoden an. Bei der ersten arbeitet man in Hexan und tropft Triethylamin zu einer Lösung mit Norbornen und Dichloressigsäurechlorid. Es fällt sofort Triethylammoniumchlorid aus und das gebildete Dichlorketen addiert sich an die Doppelbindung des Olefins. Eine höhere Ausbeute erhält man bei Anwendung der zweiten Methode. In diesem Fall gibt man eine Mischung von Trichloressigsäurechlorid und Phosphoroxychlorid langsam zu einer etherischen Lösung von Norbornen, die aktiviertes Zink enthält, welches durch Chlorabspaltung Dichlorketen aus dem Trichloracetylchlorid freisetzt [46]. Die begünstigende Wirkung von $POCl_3$ besteht wahrscheinlich darin, daß es das bei der Reaktion entstehende $ZnCl_2$ komplexiert [86].
Das gebildete 4,4-Dichlor-exo-tricyclo[$4.2.1.0^{2,5}$]nonan-3-on 47 wird dehalogeniert, wozu man entweder in Cyclohexan als Lösungsmittel mit dem Reagens Tributylzinnhydrid [42,43,91-93]

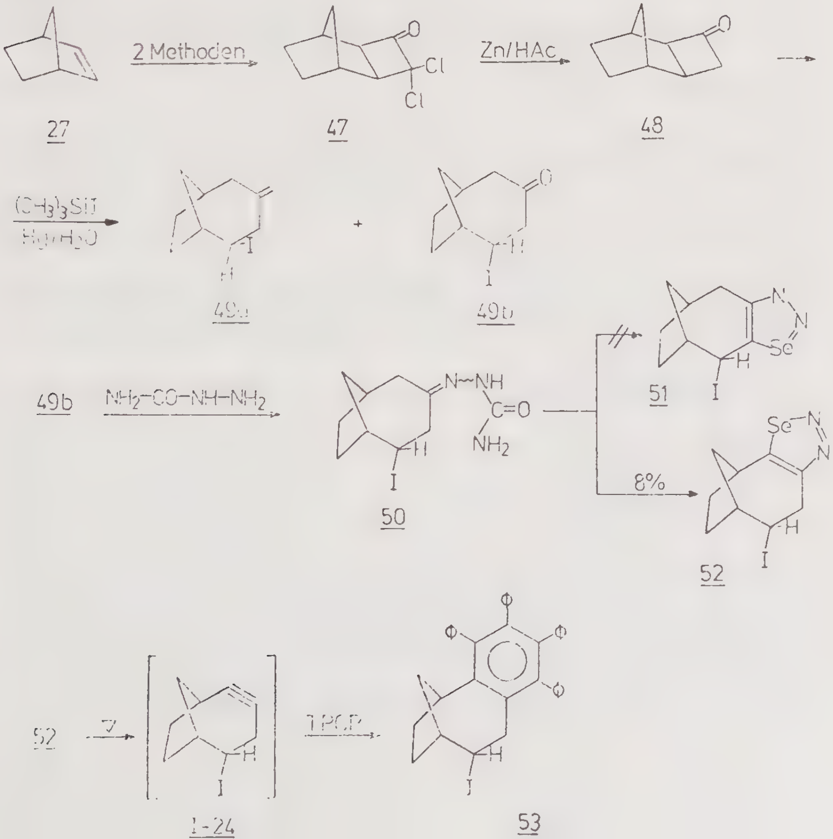
arbeitet oder mit Zink in Eisessig [45,46]. Zwar gewährleistet das erste Verfahren gute Ausbeuten, es treten jedoch stets Schwierigkeiten auf, das gebildete Tributylzinnchlorid quantitativ vom Produkt abzutrennen [44]. Ein sehr reines exo-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonan-3-on 48 erhält man durch Reduktion mit Zink und Essigsäure.

Der zur Synthese des Acetylens geeignete Bicyclus wird im nächsten Schritt gebildet. Die Ringöffnung gelingt mit Trimethyliodsilan in CCl_4 [49]. Als Katalysator kann man ZnI_2 verwenden. Bessere Erfahrungen wurden allerdings mit elementarem Quecksilber gemacht, dem man einen Tropfen Wasser zusetzt. Es entsteht in 60%-iger Ausbeute ein Gemisch zweier lichtempfindlicher isomerer Iodketone 49a und 49b im Verhältnis von etwa 1:1, die sich chromatographisch trennen lassen. Dabei zeigt es sich jedoch, daß beide Isomere leicht zersetzlich sind. Während man die als zweites erscheinende Verbindung bei schneller Arbeitsweise noch in vernünftiger Menge eluiert, gewinnt man das erste Iodketon nur in Spuren rein.

Setzt man 49b in ethanolischer Lösung mit Semicarbazidhydroacetat um, so erhält man das Semicarbazon 50 in einer Ausbeute von 52%.

Von den beiden möglichen Selenadiazolen 51 und 52, die bei der Reaktion des Semicarbazons mit SeO_2 entstehen können, bildet sich überraschenderweise in geringer Ausbeute nur 52, bei dem der Ringschluß zu der vom Iodatom abgewandten Seite des Moleküls erfolgt. Die Bildung des Selenadiazolringes ist regioselektiv. Die bisherigen Befunde ergaben,

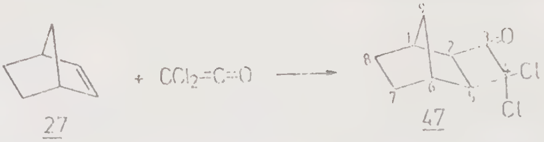
daß sich der Ring bei zwei konkurrierenden Methylengruppen bevorzugt zu der Gruppe hin schließt, die durch elektronenanziehende Reste aktiviert ist [94]. Bromsubstituenten bewirken sogar in β-Stellung noch einen regiospezifischen Ringschluß [25]. Bei der Bildung des heterocyclischen Ringes kommen sich das Selenatom und der Iodsubstituent ziemlich nahe. Möglicherweise ist die ungünstige Wechselwirkung aufgrund der großen van der Waals-Radien von Iod (215 pm) und Selen (200 pm) Ursache für den Ringschluß nach der anderen Seite. In diesem Fall stehen sterische Effekte in Gegenwirkung zu elektronischen und kehren die Selektivität der Reaktion um.



Wie man anhand von Molekülmodellen zeigen kann, stellt das aus Selenadiazol 52 entstehende Bicycloalkin I-24 ein außergewöhnlich gespanntes System dar, dessen Spannungsenergie sogar noch bei weitem über der des anderen Acetylens (I-23, siehe Einleitung Seite 6) liegt, welches aus dem Isomeren 51 erzeugt worden wäre. Eine Reindarstellung von I-24 erschien daher aussichtslos. Der Nachweis des Bicycloalkins gelingt aber durch Thermolyse von 52 in Gegenwart von Tetraphenylcyclopentadienon (TPCP), das sich in einer [2+4]-Cycloaddition an die Dreifachbindung addiert und als Produkt 53 liefert.

4.1. Darstellung von 4,4-Dichlor-exo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]-nonan-3-on 47

Norbornen 27 reagiert mit Dichlorketen, das durch Chlorwasserstoffabspaltung aus Dichloressigsäurechlorid mit Triethylamin [38] oder durch Eliminierung von Chlor aus Trichloressigsäurechlorid mit Zink [86] gebildet wird, wobei 4,4-Dichlor-exo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonan-3-on 47 in 32-56%-iger Ausbeute entsteht:



Im IR-Spektrum von 47 erkennt man die charakteristische Lage der sehr intensiven Carbonylbande des Cyclobutanonringes bei 1803 cm^{-1}. Die C-H-Valenzschwingung liegt bei 2960 cm^{-1}.

NMR-Spektren

Im ^{1}H-NMR-Spektrum absorbiert das Proton an C-2 in Nachbarschaft zur Carbonylgruppe bei δ=3.60. Das 400 MHz-Spektrum zeigt ein Dublett mit einer Kopplungskonstante $^{3}J_{2,5}$=6.5 Hz. Der Wasserstoff an C-5 bildet ein Dublett mit der gleichen Kopplung bei δ=2.73. Die H-Atome an den Brückenköpfen C-1 und C-6 erzeugen bei δ=2.61 und δ=2.53 je ein Singulett. Im übrigen erkennt man zwei Multipletts bei δ=1.51 und δ=1.17, die von je drei Protonen der Methylengruppen an C-7, C-8 und C-9 herrühren.
Das Signal des Carbonylkohlenstoffs im ^{13}C-NMR-Spektrum liegt bei δ=196.5. Ein Signal geringer Intensität ist bei δ=86.9 zu finden und stammt von C-4. Die Atome C-2 bzw. C-5 absorbieren bei δ=64.8 bzw. δ=53.5, während die Brückenköpfe C-1 und C-6 Signale bei δ=39.0 und δ=37.5 zeigen. C-9 erscheint bei δ=34.5 und schließlich C-7 und C-8 bei δ=27.0 und δ=26.0.

4.2. Darstellung von exo-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonan-3-on 48

Die Reduktion von 47 mit Tributylzinnhydrid oder Zink in Eisessig [46)] führt in 65% Ausbeute zu exo-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]-nonan-3-on 48. Der Vorteil der zweiten Reduktionsmethode liegt darin, daß 48 völlig rein erhalten werden kann, wogegen die quantitative Abtrennung der entstehenden Zinnverbindungen bei dem ersten Verfahren Schwierigkeiten macht [44)].

Die Bande der C-H-Valenzschwingung im IR-Spektrum von 48 liegt bei 2950 cm^{-1} und die der $\nu_{C=O}$ bei 1775 cm^{-1}, also recht deutlich zu kleineren Wellenzahlen gegenüber der Dichlorverbindung 47 (1803 cm^{-1}) verschoben. Die CH_2-Deformation erkennt man bei 1455 cm^{-1} und zwei weitere Banden bei 1385 und 1090 cm^{-1}.

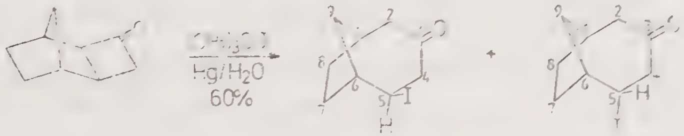
NMR-Spektren

Im 90 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum erscheinen drei Multipletts. Bei δ=3.02 absorbieren das Proton an C-2 und eines der beiden magnetisch nicht äquivalenten Protonen an C-4. Die drei Wasserstoffe an C-1, C-5 und C-6 sowie das andere H an C-4 bilden das Multiplett bei δ=2.30, wobei das letzte etwas abgesetzt bei tieferem Feld auftritt (δ=2.54). Die sechs übrigen H-Atome führen zu einer breiten Signalgruppe zwischen δ=1.6 und δ=1.0.

Der Carbonylkohlenstoff erscheint im ^{13}C-NMR-Spektrum mit δ=212.4 bei sehr tiefem Feld. Bei δ=68.1 absorbiert C-2 und bei δ=50.3 C-4. Wenig unterschiedlich ist die Lage der Brückenkopfatome C-1 und C-6 in 47 und 48, wo sie bei δ=39.5 und δ=37.2 zu finden sind. Im off resonance-Spektrum findet man ein weiteres Dublett bei δ=31.2, das C-5 zuzuordnen ist. Die CH_2-Gruppen an C-9 bzw. C-7 und C-8 liegen bei δ=32.4 bzw. δ=28.3 und δ=26.7.

4.3. Darstellung von 5-Iod-bicyclo[4.2.1]nonan-3-on 49

Der Cyclobutanonring von exo-Tricyclo[$4.2.1.0^{2,5}$]nonan-3-on 48 kann entweder mit Thiophenol in Methylenchlorid [48] geöffnet werden oder mit Trimethyliodsilan in CCl_4 [49]. Als Katalysator dient in diesem Fall ZnI_2 oder Hg/H_2O, womit bei 48 die besten Erfahrungen gemacht wurden. Die Reaktionsmischung hält man im Dunkeln, da die entstehende Iodverbindung nicht sehr stabil ist und leicht Iod abspaltet. Sie kann durch Zugabe von Kupferspänen stabilisiert werden. Aus 48 entsteht so ein Gemisch zweier isomerer Iodketone 49a und 49b, die sich an einer Säule mit Kieselgel und Benzol trennen lassen. Dabei zersetzt sich aber insbesondere das als erstes eluierte Isomer 49a schon merklich.



48 49a 1:1 49b

Über die Stellung des Iodatoms bei 49a und 49b ist zunächst nichts bekannt. Bei den folgenden Umsetzungen wird Isomer 49b eingesetzt. Auf der Stufe des Selenadiazols 52 (Kapitel 4.5.) stellt sich dann heraus, daß das Iodatom endo-ständig ist. Bei dem besonders instabilen Iodketon handelt es sich demnach um die exo-Verbindung (49a).

Das IR-Spektrum von 49b zeigt die C-H-Valenzschwingung bei 2957 cm^{-1}. Die Carbonylbande liegt bei 1708 cm^{-1}, ist gegenüber 48 also zu kleineren Wellenzahlen verschoben und beweist

die Öffnung des Vierringes. Die CH_2-Deformation erscheint bei 1450 cm^{-1}. Bei 1117 und 725 cm^{-1} liegen weitere Absorptionsbanden.

^{1}H-NMR-Spektren

Die Kernresonanzspektren der exo- und endo-Verbindungen 49a und 49b ähneln sich sehr. Sie zeigen jeweils drei Signalgruppen, und zwar ein Multiplett der vier zur Carbonylgruppe benachbarten H-Atome bei δ=3.06 (exo; ein Proton ist etwas nach tieferem Feld abgesetzt) bzw. 3.02 (endo), eine breite Absorption zwischen δ=2.5 und δ=1.2, die von acht aliphatischen Protonen herrührt, sowie schließlich das Signal (ddd) des H-Atoms, das neben dem Iod an C-5 sitzt. Beim exo-Isomeren 49a findet man sechs Linien mit der Intensität 1:2:1:1:2:1 (dt). Von den drei unterschiedlich koppelnden Nachbarn bewirkt ein H eine große Kopplungskonstante von ^{3}J=11.7 Hz, während die anderen beiden $^{3}J\approx3.5$ Hz ergeben. Das Zentrum der Absorption liegt bei δ=4.40.

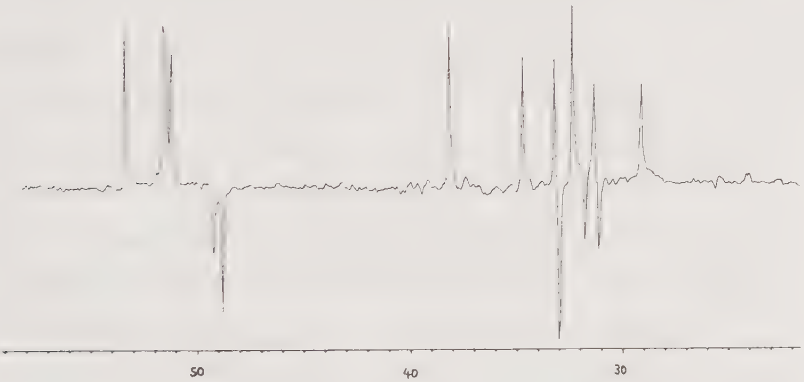
Ebenfalls sechs Linien beobachtet man bei 49b, von denen jetzt aber die beiden mittleren eine höhere Intensität aufweisen. Zwei ungefähr gleiche Kopplungen haben einen Wert von $^{3}J\approx6.2$ Hz. Dazu kommt ein kleines J mit 2.6 Hz. Dieses Signal liegt bei δ=4.38.

^{13}C-NMR-Spektren

Auch die ^{13}C-NMR-Spektren von 49a und 49b zeigen nur geringe Unterschiede. Die Carbonylkohlenstoffe absorbieren bei δ=209.3 (exo) bzw. δ=209.0 (endo). Im folgenden ist der Hochfeldteil eines J-modulierten Spin-Echo-Spektrums des Gemisches beider

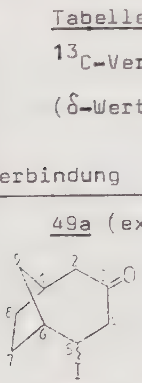
Isomere abgebildet. Bei diesem Verfahren erscheinen C-Atome, die eine ungerade Anzahl an Wasserstoffen tragen, also CH_3-Gruppen und tertiäre C, mit negativen Intensitäten, während CH_2-Gruppen und quartäre Kohlenstoffe eine positive Intensität haben.

Abbildung: Spin-Echo-Aufnahme von 49a und 49b in $CDCl_3$



Aus dieser ^{13}C-NMR-Aufnahme und den normalen Spektren der beiden reinen Isomere läßt sich die Zuordnung der Signale treffen. In Tabelle 4 sind die chemischen Verschiebungen von 49a und 49b zusammengestellt.

Tabelle 4
^{13}C-Verschiebungen von 49a und 49b in $CDCl_3$
(δ-Werte bez. TMS)

Verbindung	C-3	C-4	C-2	C-5	C-9	C-1,6	C-7,8
49a (exo)	209.3	53.5	51.6	49.4	38.2	33.0	33.3
						31.9	29.3
	209.0		51.6	48.9	34.7	33.1	32.5
			51.2			31.0	31.4
49b (endo)							

4.4. Darstellung von endo-5-Iod-bicyclo[4.2.1]nonan-3-on-semicarbazon 50

Die stabilere Verbindung der beiden Iodketone 49 (das endo-Isomer, siehe Kapitel 4.5.) wird in ethanolischer Lösung mit Semicarbazidhydroacetat zu einem Semicarbazon 50 umgesetzt.

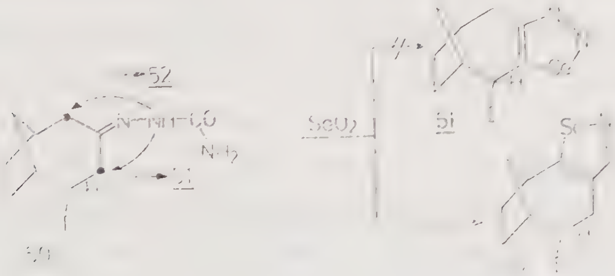
49b 50

Im IR-Spektrum liegen die Absorptionen der N-H- bzw. C-H-Valenzschwingung bei 3200 bzw. 2940 cm^{-1}. Die Amid I-Bande ($\nu_{C=O}$) erscheint bei 1690, Amid II (ν_{N-C-O}) bei 1583 cm^{-1}. Die CH_2-Deformation findet sich bei 1425 cm^{-1}, während weitere Banden bei 1132, 1100 und 762 cm^{-1} auftreten.

Das ^1H-NMR-Spektrum wird aus Löslichkeitsgründen in d_6-DMSO aufgenommen. Man findet die breiten Absorptionen der NH- und NH_2-Protonen bei δ=8.97 bzw. δ=6.25. Getrennt von dem Multiplett zwischen δ=3.0 und δ=1.2, das zwölf Protonen bilden (4+8), erscheint nur ein kleines Signal bei δ=4.47 (m), welches das Proton an C-5 hervorruft, das geminal zum Iod steht.

4.5. Darstellung von endo-5-Iod-6,9-methano-4,5,6,7,8,9-hexahydrocycloocta-1,2,3-selenadiazol 52

Das Semicarbazon 50 wird unter Lichtausschluß in Dioxan mit Selendioxid und etwas Wasser umgesetzt [11,12,24]. Nach vier Tagen hat 50 quantitativ reagiert. Nach der Aufarbeitung der Reaktionsmischung wird das Produkt über eine kurze Kieselgelsäule (0.6 x 7 cm) gereinigt. Man erhält eine geringe Menge einer einzigen Verbindung. Theoretisch sollten bei dieser Umsetzung zwei isomere Selenadiazole entstehen, nämlich 51, bei dem sich der Fünfring durch das Selenatom am C-Atom 4 des Semicarbazons bildet, und 52, bei dem der Angriff des Heteroatoms am Bicyclus an der dem Iodatom abgewandten Seite erfolgt.



Es waren bisher keine Erfahrungen mit solchen Verbindungen gemacht worden, und insbesondere die Frage, in welche Richtung sich der Selenadiazolring bei Molekülen, die ein Iodatom enthalten, schließen würde, war unbeantwortet. Versuche mit einem System, das ein Bromatom in β-Stellung zum möglichen reaktiven Zentrum enthält [25,95], brachten allerdings das Ergebnis, daß der Ringschluß am Selenatom bevorzugt in Rich-

tung auf das Halogen zu erfolgte. Auch im vorliegenden Fall schien diese Annahme durchaus plausibel zu sein, da eine Abspaltung der H-Atome in Nachbarschaft zum Iod wegen dessen acidifizierender Wirkung erleichtert sein sollte. Tatsächlich aber bildet sich das nicht erwartete Selenadiazol 52, woran die spektroskopischen Daten keinen Zweifel lassen. Die ungewöhnlich niedrige Ausbeute an 52 läßt immerhin die Spekulation zu, daß Isomer 51 doch entstanden ist, aufgrund seiner thermodynamischen Instabilität jedoch sofort zu nicht identifizierten Sekundärprodukten (Polymeren) weiterreagiert hat (vergleiche auch Seite 45).

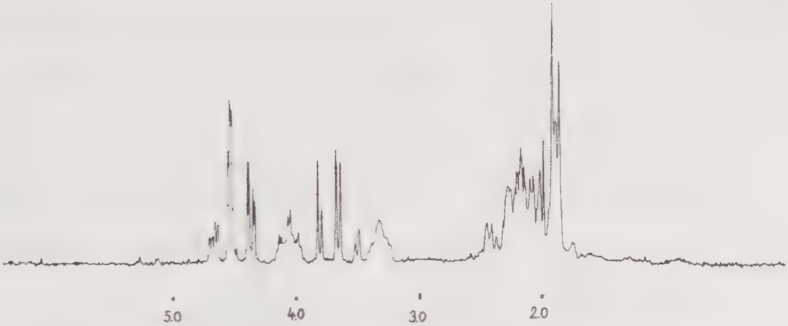
Im IR-Spektrum des Selenadiazols erscheint die Bande der C-H-Valenzschwingung bei 2940 cm^{-1}. Neben der Absorption bei 1289 cm^{-1}, welche die intensivste des Spektrums ist, sieht man die CH_2-Deformation bei 1438 cm^{-1}. Weitere Banden liegen bei 1505, 1312, 1128, 938, 810 und 620 cm^{-1}.

^{1}H-NMR-Spektren

Zur Strukturaufklärung und eindeutigen Charakterisierung des erhaltenen Selenadiazols dient die Kernresonanzspektroskopie. Das in $CDCl_3$ aufgenommene 90 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum zeigt ein komplexes Muster einer Reihe von Multipletts. Fünf Protonen erscheinen bei tieferem Feld unterhalb von δ=3. Die verschiedenen Absorptionen fallen jedoch teilweise zusammen, sodaß eine uninterpretierbare Folge von acht Signalgruppen beobachtet wird, und zwar im einzelnen ein Vierlinienmultiplett bei δ=4.67, ein Multiplett bei δ=4.54, ein Dublett von Dubletts bei δ=4.37, ein breiteres Multiplett

bei δ=4.06, zwei Dubletts bei δ=3.81 und δ=3.65, ein weiteres bei δ=3.50 und ein besonders schlecht aufgelöstes Multiplett bei δ=3.32. Sechs weitere Protonen bilden eine breite Gruppe von Absorptionen bei hohem Feld, nämlich zwischen δ=2.44 und δ=1.75.

Abbildung: 90 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 52 in $CDCl_3$



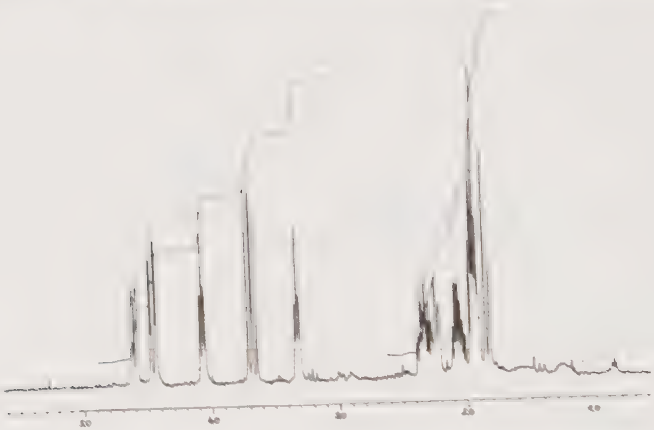
Die Integration der beiden Teile des Spektrums zeigt, daß die tieffeldverschobenen Protonen zu den übrigen im Verhältnis 5:6 stehen. Das ist bei einem Selenadiazol der Struktur 51 nicht zu erklären, da sich nur vier Wasserstoffe in Nachbarschaft zu Strukturelementen befinden, die eine chemische Verschiebung zu tieferem Feld bewirken, nämlich in Nachbarschaft zum Selenadiazolring oder zum Iodatom. Verbindung 52 würde die Verhältnisse besser erklären, da hier tatsächlich fünf H-Atome entschirmte Positionen besetzen.

Das Selenadiazol 52 ist ein typisches Beispiel für ein System, bei dem die Aufspaltung eines 90 MHz-Spektrums nicht ausreicht, das Spektrum zu interpretieren. Während die Vielzahl der Übergänge bei 90 MHz keine Aufschlüsse über die Struktur der Verbindung geben, vereinfacht sich das Spektrum bei 400 MHz so-

weit, daß es relativ leicht zu interpretieren ist.

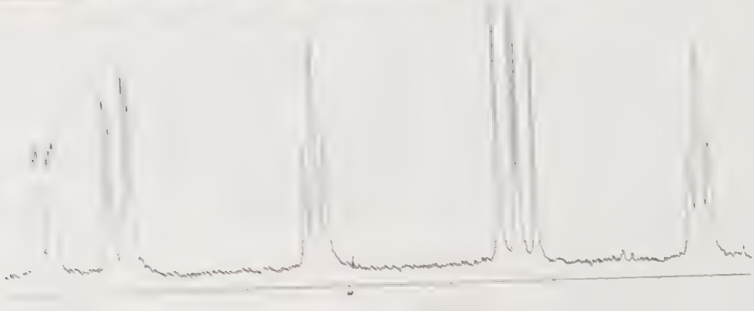
Das ^{1}H-NMR-Spektrum bei 400 MHz sieht ganz anders aus. Man erkennt fünf sauber getrennte Signalgruppen bei tieferem Feld. Selbst die Absorptionen um δ=2 erscheinen jetzt zum Teil getrennt.

<u>Abbildung:</u> 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von <u>52</u> in $CDCl_3$



Ein aufgespaltenes Dublett (A) liegt bei δ=4.50 (ddd), ein weiteres (B) bei δ=4.45 (ddd) und ein drittes (C) bei δ=3.67 (dd). Bei den beiden Signalen bei δ=4.06 (D) und δ=3.31 (E) handelt es sich um triplettähnliche, breite Multipletts.

<u>Abbildung:</u> Ausschnitt aus dem 400 MHz-^{1}H-NMR Spektrum von <u>52</u>

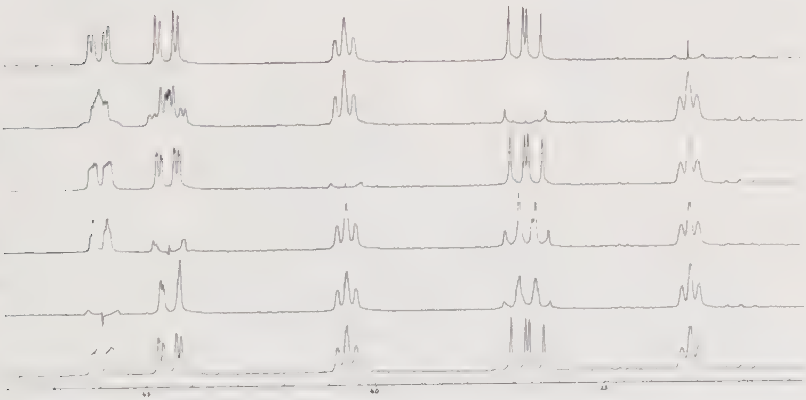


Aus der Integration folgt, daß jede Absorption genau zu einem Proton gehört. Die Auswertung der Kopplungskonstanten ergibt, daß je eine Kopplung zwischen A und B (4 Hz), B und D (15.5 Hz) sowie zwischen A und D (12.5 Hz) auftritt. Endgültige Klarheit bringt ein Doppelresonanz-Experiment. Strahlt man in das Signal A ein, so verschwindet bei B die 4 Hz-Kopplung und bei D die 12.5 Hz-Kopplung. Bei Einstrahlung in B entfallen entsprechend die Kopplungen zu A und zu D, wobei sich das ursprüngliche Dublett von Dubletts bei δ=3.67 (D) zu einem Dublett mit J=12.5 Hz vereinfacht. (Die kleinen Absorptionen auf beiden Seiten sind eine Folge der unvollständigen Spin-Entkopplung durch Einstrahlung eines etwas zu schmalen Frequenzbandes.)

Abbildung: Doppelresonanz-Experimente.

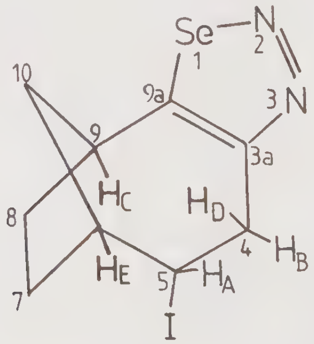
Zeilen 1-5: Einstrahlung bei E, D, C, B bzw. A

Zeile 6: Vergleichsspektrum

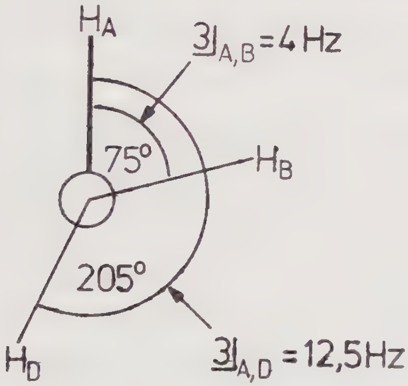


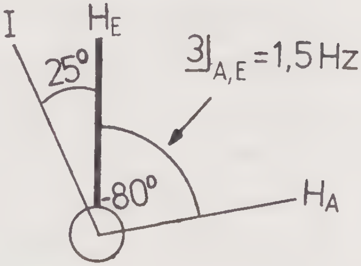
Keine Vereinfachung der übrigen vier Signale ergibt sich, wenn man zusätzlich in das "Triplett" C einstrahlt. Bei der Doppelresonanz mit Einstrahlung in D kommt es zu den auffälligsten Veränderungen bei A und B. Die 12.5 Hz- bzw. 15.5 Hz-Kopplungen verschwinden und beide Signale werden zunehmend kompliziert. Diese vier Experimente zeigen nun, daß A, B und D miteinander in magnetischer Wechselwirkung stehen, während keine Kopplungen mit C erkennbar sind. Betrachtet man schließlich noch die letzte Messung, bei der zusätzlich in die Frequenz der Absorption bei δ=3.31 (E) eingestrahlt wird, so beobachtet man das Verschwinden einer sehr kleinen Kopplung von etwa 1Hz bei A und B.

Vergleicht man jetzt die Ergebnisse mit den Strukturen der beiden Selenadiazole <u>51</u> und <u>52</u>, so folgt daraus unzweifelhaft, daß man es mit dem Isomeren <u>52</u> zu tun hat. Die bei tiefstem Feld erscheinende Absorption bei δ=4.60 stammt von dem Proton, das mit dem Iod zusammen am C-5 sitzt. Es bildet mit H_B an C-4 eine ^3J=4 Hz aus und mit H_D eine ^3J=12.5 Hz.



Der Vergleich mit einem Molekülmodell zeigt, daß der Diederwinkel zwischen H_A und H_B ungefähr 75° beträgt, was zu einer kleinen Kopplungskonstante paßt. H_A und H_D bilden einen Winkel von etwa 205° zueinander. Auch das stimmt mit dem gemessenen Wert von 12.5 Hz gut überein. Die geminale Kopplung zwischen H_B und H_D liegt mit 15.5 Hz ebenfalls in der erwarteten Größenordnung. Das Brückenkopfproton H_E geht mit H_B eine schwache Fernkopplung von 1 Hz ein (M-Typ), während es mit H_A zu einer Kopplung ^3J=1.5 Hz kommt. Das ist sehr aufschlußreich für die Stellung von H_A. Die beiden Substituenten an C-5 müßten aufgrund ihrer Diederwinkel mit H_E (25° und -80°) völlig unterschiedlich koppeln.





Die kleine $^3J_{A,E}$-Kopplungskonstante macht es möglich, die Stellung des Iodatoms zu bestimmen. In Kapitel 4.3. war erwähnt worden, daß ein Iodketon <u>49</u> in die Synthese eingesetzt wurde, bei dem die relative Stellung des Iodatoms im Molekül unbekannt war. Auf der Stufe des Selenadiazols <u>52</u> kann nun bewiesen werden, daß das Iod endo-ständig ist. Bei der Um-

setzung zum Semicarbazon 50 lag also endo-5-Iod-bicyclo-[4.2.1]nonan-3-on (49b) vor.
Auch beim Hochfeldteil des 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektrums wurden Doppelresonanzmessungen durchgeführt, die hier nicht im einzelnen diskutiert werden sollen. Die Auswertung brachte folgendes Ergebnis:

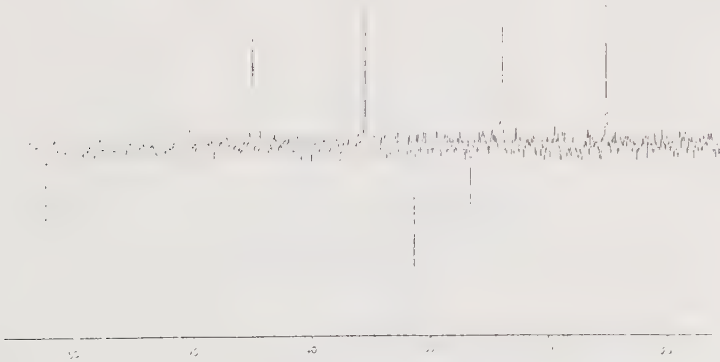
Lage des Signals	zugehöriges Proton
δ=2.34 (m)	exo-H an C-8
δ=2.24 (m)	exo-H an C-7
δ=2.06 (m)	endo-H an C-8
δ=1.93 (m)	endo-H an C-7 und exo-H an C-10
δ=1.83 (d)	endo-H an C-10

^{13}C-NMR-Spektrum

Die beiden C-Atome am Selenadiazolring zeigen im ^{13}C-NMR-Spektrum Signale bei δ=168.5 und δ=158.0. An einer Zusammenstellung der ^{13}C-Absorptionen von 37 Selenadiazolen [96] kann man sehen, daß generell das C-Atom in Nachbarschaft zum Stickstoff bei geringfügig tieferem Feld absorbiert als das C, an dem das Selenatom sitzt. Funktionelle Gruppen, darunter auch Doppelbindungen, in den verschiedenen Positionen zu beiden C-Atomen ändern daran nichts, wenn sich auch die Differenz der chemischen Verschiebungen $\Delta\delta$ dieser beiden Kohlenstoffe etwas vergrößert oder verkleinert.
Vergleicht man das Selenadiazol 52 mit den angeführten Beispielen [96], so stellt man fest, daß die Differenz $\Delta\delta$=10.5, die man bei 52 findet, ganz ungewöhnlich groß ist. Selena-

diazole des Typs 52, bei denen in α-Stellung zum dem Selen benachbarten Kohlenstoff eine Verzweigung der Kohlenstoffkette vorliegt, sind jedoch mit Ausnahme eines Systems mit einem Dreiring (73 in Kapitel 5.2.) bisher nicht beschrieben. Nach den ^{13}C-Inkrement-Systemen wäre eine starke Tieffeldverschiebung des C-Atoms 9a zu erwarten. Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß sich bei 52 die Verhältnisse umkehren und der Kohlenstoff in Nachbarschaft zum Stickstoff (C-3a) bei höherem Feld absorbiert.
Bei δ=51.2 liegt die Absorption von C-5, welches das Iodatom trägt. Das Signal von C-4 erscheint bei δ=42.5 und das von C-10 bei δ=37.8. Die Brückenkopfkohlenstoffe C-6 und C-9 absorbieren bei δ=35.7 und δ=33.2 und die restlichen beiden (C-7,8) bei δ=32.0 und δ=27.5. Die Zuordnung gelingt wieder mit Hilfe eines J-modulierten Spin-Echo-Spektrums.

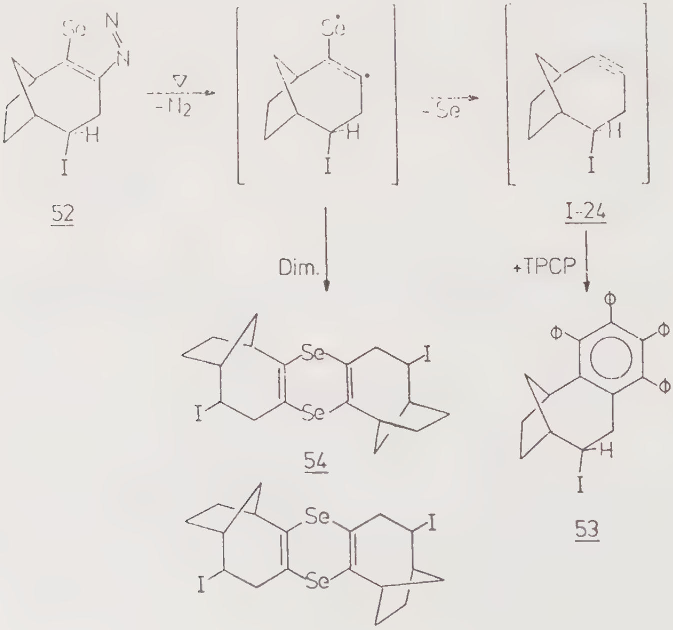
Abbildung: Spin-Echo-Aufnahme von 52 in $CDCl_3$



4.6. Thermolyse von 52 in Gegenwart von Tetraphenylcyclopentadienon

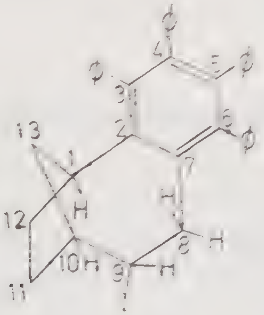
Das unerwartete Entstehen von Selenadiazol 52 aus dem Semicarbazon 50 macht es unmöglich, das durch Thermolyse gebildete Bicycloalkin in Substanz zu isolieren. Man kann am Modell erkennen, daß I-24, welches bei der Umsetzung entsteht, außerordentlich stark gespannt ist, noch bei weitem mehr als I-23, das bei der Thermolyse des Selenadiazols 51 entstehen sollte. Daher wird kein Versuch unternommen, I-24 zu isolieren.

Unter Zugabe eines Überschusses an Tetraphenylcyclopentadienon (TPCP) wird 52 in Xylol am Rückfluß gekocht, wobei sich in 6% Ausbeute das Addukt 53 bildet, welches das intermediäre Auftreten von endo-5-Iod-bicyclo[4.2.1]nonin-2 I-24 beweist.



Aufgrund der hohen Spannung von I-24 tritt in nennenswertem Ausmaß auch eine Dimerisierung ein. Es entstehen die Diselenine 54, die sich bei der Dimerisierung des Diradikals bilden, welches im ersten Schritt nach der Stickstoffabspaltung aus dem Selenadiazol 52 entsteht.

Wie beim Selenadiazol 52 erscheinen im ^{1}H-NMR-Spektrum von 53 fünf Protonen bei tieferem Feld als die übrigen aliphatischen Wasserstoffe, die zwischen δ=2.30 und δ=1.60 absorbieren.
Das zum Iodatom geminal stehende Proton an C-9 zeigt ein Multiplett bei δ=4.62. Die Signale der beiden H-Atome an C-8 in Nachbarschaft zum aromatischen Ring liegen bei δ=4.28 und δ=3.38. Bei δ=3.45 absorbiert das eine Brückenkopfproton an C-1, während das andere an C-10, in α-Stellung zum iodtragenden C-Atom, ein Multiplett bei δ=3.08 zeigt.
Die Signale der 20 aromatischen Protonen liegen zwischen δ=7.70 und δ=6.63.



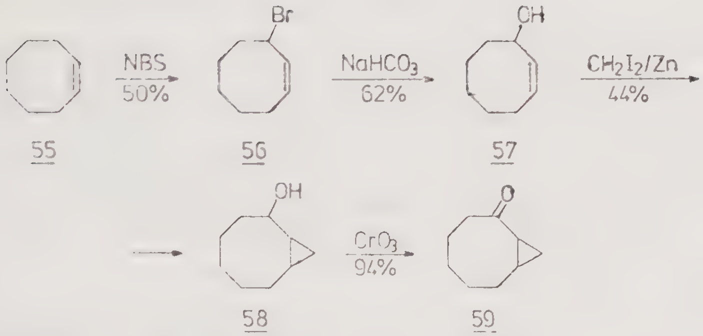
53

5. Synthesen von Bicyclo[6.1.0]nonin-2 (11) und Bicyclo[5.1.0]octin-2 (12)

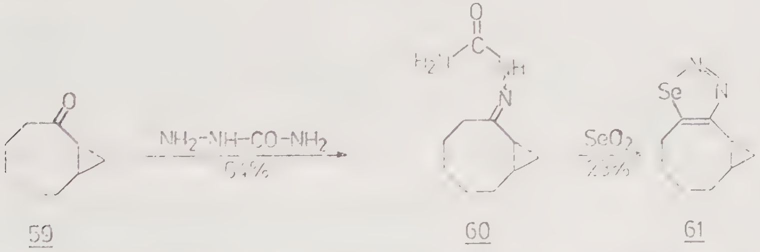
Für einen Ringschluß, der zu Verbindungen führt, die einen Cyclopropanring enthalten, stehen spezielle Reaktionsmethoden zur Verfügung. Soll ein Bicyclus gebildet werden, der einen Dreiring enthält, so wird man diesen daher an einem geeigneten Punkt der Synthese in die monocyclische Verbindung einführen. Eine sehr nützliche Methode ist dabei die Simmons-Smith-Reaktion [30,31] (siehe Einleitung Seiten 8,9), bei der ein Molekül mit einer Doppelbindung durch Verwendung von Methyleniodid und Zink in ein Cyclopropanderivat übergeführt wird. Dies ist der entscheidende Schritt bei der Synthese von Bicyclo[6.1.0]nonin-2 11 [12,97].
Auf andere Weise gelingt der Zugang zu Bicyclo[5.1.0]octin-2 12. Hier bildet sich der Dreiring auf der Stufe des Selenadiazols durch eine 1,3-Eliminierung von Iodwasserstoff mit der Base 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]nonen-5.

5.1. Darstellung von Bicyclo[6.1.0]nonin-2 11

Ausgangsverbindung bei dieser Synthese ist Cycloocten 55, das mit N-Bromsuccinimid zu 3-Bromcycloocten 56 umgesetzt [98] und anschließend mit $NaHCO_3$ in Aceton/Wasser in den Alkohol 57 übergeführt wird [99]. An dieser Stelle erfolgt die Reaktion mit Methyleniodid, bei welcher der Bicyclus 58 mit dem Cyclopropanring entsteht [100]. Oxidation mit dem Jones-Reagens CrO_3/H_2SO_4 [101] führt in sehr guter Ausbeute zu Bicyclo-[6.1.0]nonanol-2 59.



In Analogie zu dem Verfahren, das bei dem bicyclischen Keton <u>49b</u> (siehe Kapitel 4) die Erzeugung des Bicycloalkins <u>I-24</u> ermöglicht, wird <u>59</u> ins Semicarbazon <u>60</u> umgewandelt, aus welchem sich mit Selendioxid in Dioxan/Wasser 4H-5,6,7,8,9,10-Hexahydrocyclopropa(3,4)cycloocta(1,2-d)-1,2,3-selenadiazol <u>61</u> bildet.



<u>61</u> wird bei 180°C in Gegenwart von Kupferpulver unter Stickstoff thermolysiert, wobei in 21% Ausbeute Bicyclo[6.1.0]-nonin-2 <u>11</u> entsteht, bei dem es sich um das am stärksten gespannte bicyclische Alkin handelt, das je in Substanz isoliert werden konnte [12].

Spektroskopie von 11

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 11 zeigt nur zwei komplexe Multipletts. Mit Ausnahme der beiden Protonen an C-9 des Cyclopropanringes, die zwischen δ=0.92 und δ=0.63 absorbieren, bilden alle anderen zehn H-Atome von 11 ein breites Band von Signalen, das von δ=2.25 bis δ=1.03 reicht.

Interessant sind die Werte der chemischen Verschiebungen der acetylenischen Kohlenstoffatome C-2 und C-3 im ^{13}C-NMR-Spektrum. Da das Molekül keine Symmetrieelemente aufweist, bekommt man zwei Werte, die bei δ=98.4 und δ=89.0 liegen. Trägt man den Mittelwert dieser beiden Absorptionen (93.7) in das Diagramm von Seite 30 ein, bei dem die δ-Werte der chemischen Verschiebung mit den Bindungswinkeln an den acetylenischen Kohlenstoffen korreliert sind, so zeigt sich, daß die Spannung in Bicyclo[6.1.0]nonin-2 11 ähnlich der in Cyclooctin sein muß. Der Winkel an den sp-hybridisierten C-Atomen beträgt ungefähr 160°.

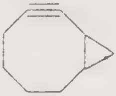
Charakteristisch hochfeldverschoben ist auch das Signal von C-4 in α-Stellung zur Dreifachbindung. Es liegt bei δ=19.9. Der Vergleich mit Bicyclo[6.2.1]undecin-4 22 (siehe Kapitel 2.4.), bei dem die entsprechenden Kohlenstoffe bei δ=15.4 absorbieren, zeigt den allgemeinen Trend von in Nachbarschaft zu einer acetylenischen Bindung stehenden C-Atomen, Signale bei recht hohem Feld zu geben.

Die Absorptionen von C-5, C-6, C-7 und C-8 liegen bei δ=36.5, 31.6, 22.7 und 22.5. Eines der beiden letzten Signale dürfte zu C-8 gehören, da Kohlenstoffatome in einem Cyclopropanring

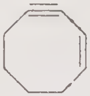
aufgrund dessen elektronischer Struktur stets eine starke Abschirmung aufweisen. Das zeigt sich auch bei C-1 und C-9, deren Signale bei δ=14.1 und δ=5.8 erscheinen. Welches dieser beiden C-Atome die Absorption bei δ=5.8 zeigt, läßt sich schwer entscheiden, da einerseits C-1 sowohl zum Dreiring gehört als auch in α-Stellung zur Dreifachbindung steht, was beides eine starke Hochfeldverschiebung bewirkt, andererseits C-9 ein sekundärer Cyclopropylkohlenstoff ist, der schon in den Vorstufen 58, 59, 60 bzw. 61 eine besonders hohe Abschirmung zeigt (δ-Werte bei 9.4, 8.8, 7.3 bzw. 10.8).

Zunehmende Ringspannung im Molekül führt im Raman-Spektrum zu einer langwelligen Verschiebung der Bande der C≡C-Valenzschwingung. In dem in $CDCl_3$ aufgenommenen Raman-Spektrum von Bicyclo[6.1.0]nonin-2 11 treten zwei Absorptionen bei 2220 und 2204 cm^{-1} auf. Ein Vergleich mit Cyclooctin und Cycloocten-3-in zeigt, daß nach diesem Befund Bicyclo[6.1.0]-nonin-2 11 in seiner Spannung eine Mittelstellung zwischen diesen beiden Cycloalkinen einnehmen sollte:

39



11

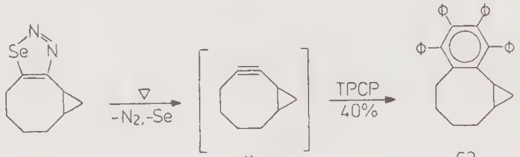


3

	39	11	3
$\nu_{C\equiv C}$	2260,	2220,	2180 (IR)
(cm^{-1})	2206 (IR)	2204 (RA)	2180.5 (RA)

Diels-Alder-Addukt von 11

Durch Thermolyse des Selenadiazols 61 in Gegenwart von Tetraphenylcyclopentadienon bildet sich aus dem intermediär entstehenden Bicyclo[6.1.0]nonin-2 11 das Addukt 10,11,12,13-Tetraphenyltricyclo[$7.4.0.0^{2,4}$]trideca-9,11,13-trien 62.

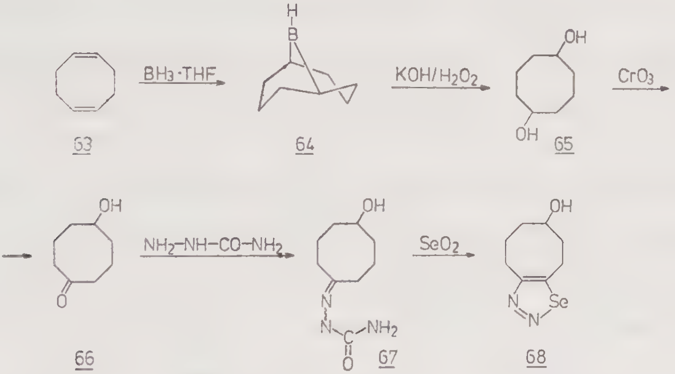


61 11 62

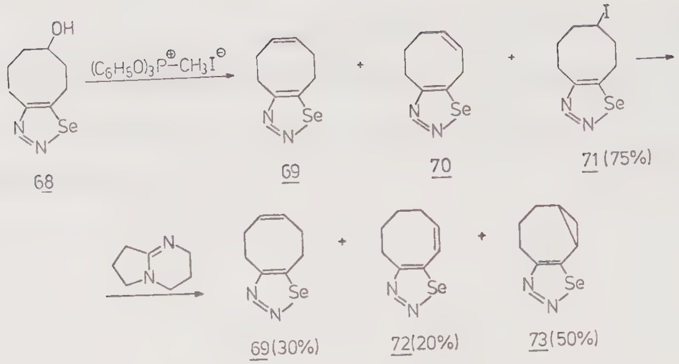
Das 90 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 62 weist nur zwei unaufgelöste, breite Absorptionen auf. Zwischen δ=7.4 und δ=6.5 liegt das Multiplett der zwanzig aromatischen Protonen, während elf der zwölf aliphatischen Wasserstoffe zwischen δ=3.20 und δ=0.06 absorbieren. Ein Proton des Dreirings zeigt ein Signal bei δ=-0.38.

5.2. Darstellung von Bicyclo[5.1.0]octin-2 12

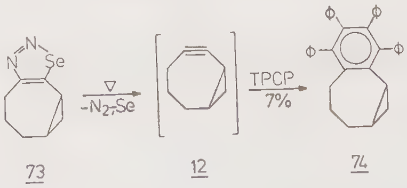
Aus 1,5-Cyclooctadien 63 stellte H.Petersen [102] in einer mehrstufigen Synthese [103] 7-Hydroxy-4,5,6,7,8,9-hexahydro-cycloocta(1,2-d)-1,2,3-selenadiazol 68 dar. Zunächst war 63 mit einer Lösung von Diboran-6 in THF zu 9-Borabicyclo[3.3.1]-nonan 64 umgesetzt worden. Durch alkalische Spaltung mit H_2O_2 entstand das Diol 65, das mit CrO_3 [101] zu 66 oxidiert wurde. Über das Semicarbazon 67 erhielt Petersen mit Selendioxid 68 (wie in den Kapiteln 4.5. und 5.1. beschrieben).



68 sollte mit Methyltriphenoxyphosphoniumiodid [103] in das Olefin 69 übergeführt werden [104]. Es stellte sich jedoch heraus, daß die Umsetzung zum größeren Teil auf der Stufe der Iodverbindung 71 stehenblieb. Zur Vervollständigung der Eliminierung wurde das Gemisch von 69, 70 und 71 daher mit 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]nonen-5 in DMSO behandelt, was zu einem Gemisch der drei Selenadiazole 69, 72 und 73 führte. Die Verbindung 72 entstand dabei durch basenkatalysierte Umlagerung aus 70. Die drei Verbindungen konnten säulenchromatographisch getrennt werden.



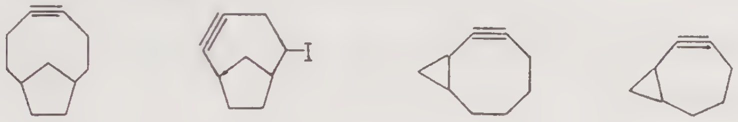
Das auf diese Weise durch 1,3-Eliminierung von HI unerwartet als Hauptprodukt entstandene 4,5,6,7,8,9-Hexahydrocyclopropa-(6,7)cycloocta(1,2-d)-1,2,3-selenadiazol 73 kann thermolysiert werden, wobei sich Bicyclo[5.1.0]octin-2 12 bildet. Dieses hochgespannte bicyclische Alkin ist allerdings sehr instabil, wodurch eine Isolierung bei Raumtemperatur unmöglich wird. Zum Nachweis für die Bildung von 12 wird es mit Tetraphenyl-cyclopentadienon abgefangen.



Im ^{1}H-NMR-Spektrum von 74 findet man wie bei 62 zwei unaufgelöste Signalgruppen. Zwischen δ=6.97 und δ=6.63 liegen die Absorptionen der zwanzig aromatischen Protonen. Neun der zehn aliphatischen Wasserstoffe absorbieren im Bereich zwischen δ=3.29 und δ=-0.05, während das Signal eines Dreiringprotons bei δ=-0.43 erscheint.

6. Zusammenfassung

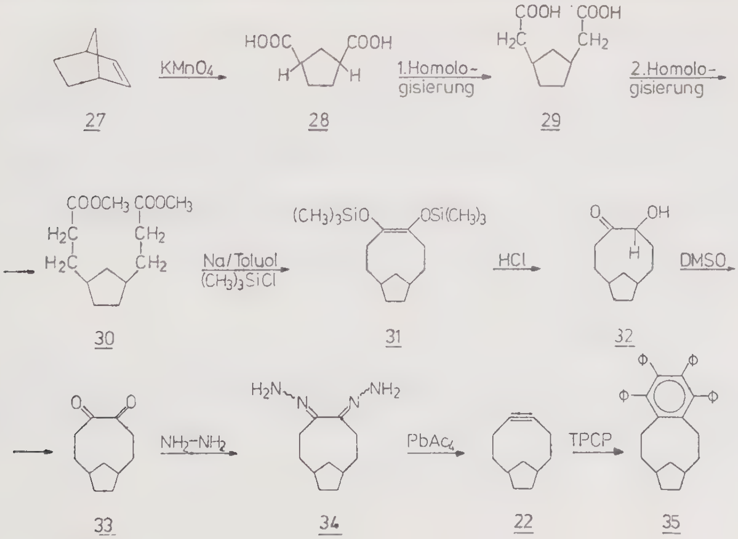
Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Synthese der gespannten bicyclischen Alkine 22, I-24, 11 und 12.



22 I-24 11 12

Ausgangsverbindung bei der Darstellung der ersten beiden Acetylene, Bicyclo[6.2.1]undecin-4 22 sowie endo-5-Iod-bicyclo[4.2.1]nonin-2 I-24, ist jeweils Bicyclo[2.2.1]hepten-2 (Norbornen) 27, in dem der Fünfring-Grundkörper schon vorgebildet ist.

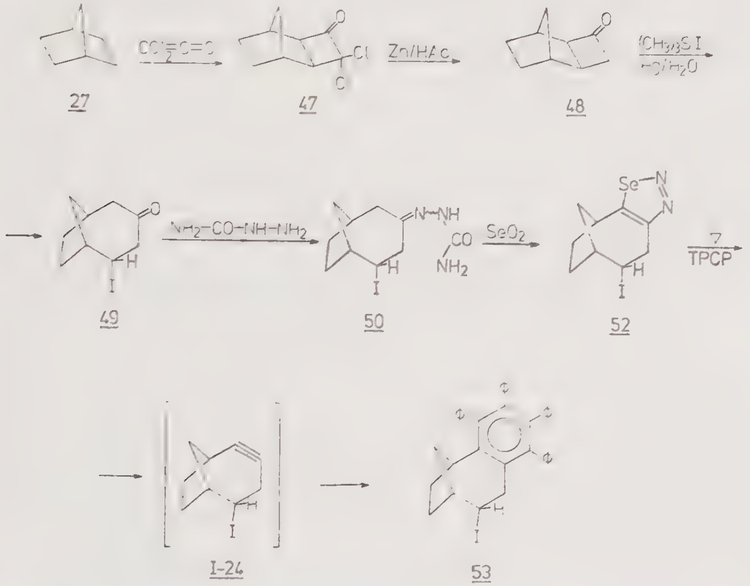
Im ersten Fall wird der Bicyclus zunächst geöffnet, was durch Oxidation der Doppelbindung mit $KMnO_4$ gelingt. Die entstandene cis-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure 28 wird in der Folge einer vierfachen Arndt-Eistert-Homologisierung unterworfen.



Mit $SOCl_2$ wird die Säure 28 zuerst ins Disäurechlorid übergeführt, welches mit Diazomethan zum Bisdiazoketon reagiert. In einer Wolff-Umlagerung mit Silberbenzoat in methanolischer Lösung wird der cis-Cyclopentan-1,3-diessigsäuredimethylester erhalten, der zur entsprechenden Diessigsäure 29 verseift werden kann. Die Gesamtausbeute beträgt 23%. Durch die gleiche Reaktionsfolge, noch einmal auf 29 angewendet, entsteht in 38%-iger Ausbeute der Ester 30.
Mit Natrium in Toluol gelingt unter Verwendung von Trimethylchlorsilan der Ringschluß durch eine Acyloinkondensation. Bei diesem innerhalb der Synthesesequenz schwierigsten Schritt entsteht die Bistrimethylsilyloxy-Verbindung 31, die mit HCl in THF sofort zum Acyloin 32 verseift wird. Das Bicyclo[6.2.1]-undeca-4,5-dion 33 geht aus 32 durch Oxidation mit DMSO/Acetanhydrid hervor. Die Ausbeute für die Reaktionsfolge 30→31→32→33 beträgt insgesamt 6%.
Aus 33 erhält man mit Hydrazin das Bishydrazon 34 (76%), das schließlich in 29%-iger Ausbeute mit Bleitetraacetat in das Bicycloalkin 22 übergeführt werden kann. Sowohl 22 als auch sein Cycloadditionsprodukt mit Tetraphenylcyclopentadienon (TPCP) 35 werden ausführlich spektroskopisch charakterisiert. Besonders typisch ist die chemische Verschiebung der Kohlenstoffatome der gespannten Dreifachbindung im ^{13}C-NMR-Spektrum, die bei δ=89.0 liegt.

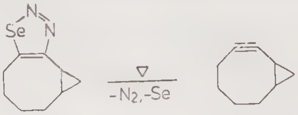
Zur Darstellung des Bicyclo[4.2.1]alkins I-24 wird Norbornen 27 zunächst mit Dichlorketen in den Tricyclus 47 übergeführt, der mit Zink in Essigsäure dehalogeniert wird. In 36%-iger

Ausbeute entsteht exo-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonan-3-on 48. Die Ringöffnung zum 5-Iod-bicyclo[4.2.1]nonan-3-on 49 gelingt mit Trimethyliodsilan in CCl_4 (Quecksilber als Katalysator) in 60% Ausbeute.

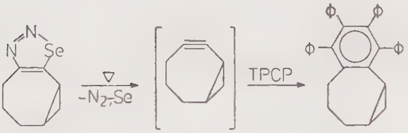


Mit Semicarbazidhydrochlorid/NaAc wird das Semicarbazon 50 gebildet, welches mit Selendioxid in Dioxan zum Selenadiazol umgesetzt wird. Von den beiden möglichen isomeren Selenadiazolen bildet sich überraschenderweise in 8%-iger Ausbeute selektiv dasjenige (52), bei der der Ringschluß am Selen zu der vom Iod entfernteren Methylengruppe erfolgt. Bei der Thermolyse von 52 mit TPCP in Xylol isoliert man das Addukt 53, das den Beweis dafür liefert, daß das ungewöhnlich stark gespannte endo-5-Iod-bicyclo[4.2.1]nonin-2 I-24 als Zwischenprodukt auftritt.

Zur Synthese von Bicyclo[6.1.0]nonin-2 11 und Bicyclo[5.1.0]-octin-2 12 werden die Thermolysen der Selenadiazole 61 bzw. 73 durchgeführt. Im Gegensatz zu dem in reiner Form isolierbaren 11 ist 12 nur in einer Abfangreaktion nachzuweisen.



61 11



73 12 74

In dieser Arbeit werden die ersten beiden gespannten bicyclischen Alkine beschrieben, die bisher in reiner Form isoliert werden konnten: 11 und 22. Die noch wesentlich stärker gespannten Bicycloalkine 12 und I-24 werden in Lösung hergestellt und durch Abfangreaktionen nachgewiesen.

Das Schwergewicht der Arbeit liegt im synthetischen Bereich. Zu den Strukturaufklärungen wurden eine ganze Reihe von modernen Methoden der instrumentellen Analytik herangezogen; herausgestellt sei besonders die NMR-Spektroskopie mit Hochfeld-Aufnahmen und Spin-Echo-Experimenten.

7. Experimenteller Teil

7.1. Allgemeines

Die IR-Spektren wurden in reiner Phase, als KBr-Preßlinge oder in CCl_4 als Lösungsmittel am Perkin-Elmer-Spektrometer 281 B gemessen.

Die PFT-^{1}H-NMR-Spektren wurden in $CDCl_3$ oder d_6-DMSO als Lösungsmittel an den Geräten WP 80, WH 90 und WM 400 der Firma Bruker aufgenommen. Als interner Standard diente TMS.

Die PFT-^{13}C-NMR-Spektren wurden in $CDCl_3$ oder CD_3OD als Lösungsmittel an den Geräten WP 80 (20.115 MHz), WH 90 (22.63 MHz) und WM 400 (100.62 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Das Deuteriumsignal des Lösungsmittels diente als Locksignal. Als interner Standard wurde normalerweise $CDCl_3$ mit δ=76.999 ppm verwendet.

Die Massenspektren wurden mit dem Gerät MAT 711 A der Firma Varian bei direktem Einlaßsystem und 70 eV Ionisierungsenergie gemessen.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Chemischen Instituts der Universität Tübingen durchgeführt.

Folgenden Damen und Herren danke ich für die Aufnahme der Spektren bzw. die Anfertigung der Elementaranalysen:

H.Bartolomé (MS), R.Bretthauer (NMR), U.Förstel (IR), P.Kolshorn (NMR), B.Maier (NMR), R.Müller (MS), H.-J.Wurmstich (EA)

7.2. Synthesen

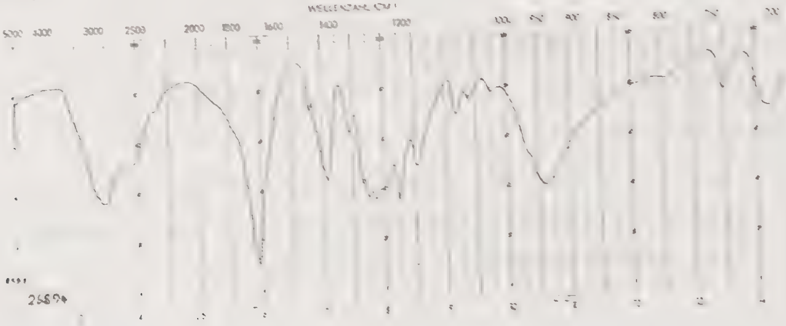
7.2.1. cis-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure 28

Die Carbonsäure 28 wird nach einer Literaturvorschrift [53,97] hergestellt.

Ausbeute: 61%

Schmelzpunkt: 120°C

IR (KBr):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.8 (breit, OH)

2.87 (m, 2H, HC-1,3)

2.25 (t, 2H, H_2C-2)

2.01 (m, 4H, H_2C-4,5)

^{13}C-NMR (CD_3OD): δ = 179.0 (COOH), 45.1 (C-1,3), 34.5 (C-2), 30.4 (C-4,5)

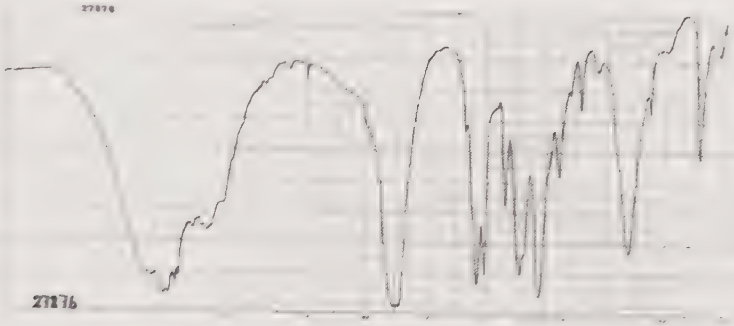
7.2.2. cis-Cyclopentan-1,3-diessigsäure 29

Die Säure 29 wird nach einer Literaturvorschrift[36,37] hergestellt.

Ausbeute: 23%

Schmelzpunkt: 139°C

IR (KBr):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.31 (s, 4H, α-CH_2)
2.3 – 0.7 (m, 8H, HC-1,3; H_2C-2,4,5)

^{13}C-NMR (CD_3OD): δ = 177.0 (COOH), 41.3 (α-C), 40.8 (C-2),
37.6 (C-1,3), 32.2 (C-4,5)

MS von 28c: m/e = 214 (1%, $M^{+\bullet}$), 183 (21, $M-OCH_3]^+$),
141 (81, $M-CH_2COOCH_3]^+$), 123 (11), 109 (50),
99 (54), 81 (100), 74 (46), 67 (63)

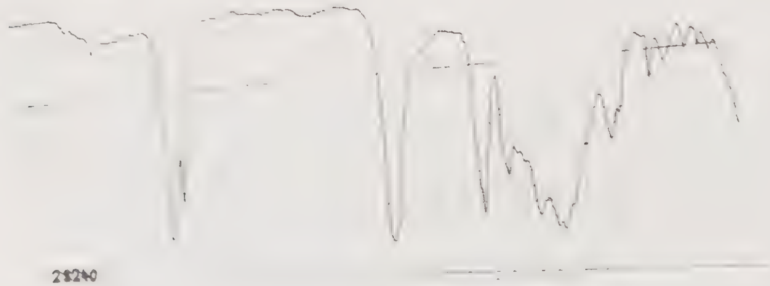
MS von 29: m/e = 186 (1%, $M^{+\bullet}$), 168 (12, $M-H_2O]^{+\bullet}$),
150 (9, $M-2H_2O]^{+\bullet}$), 140 (11, $M-H_2O-CO]^{+\bullet}$),
127 (76, $M-COOCH_3]^+$), 124 (27, $M-CO_2-H_2O]^{+\bullet}$),
109 (100, $M-COOCH_3-H_2O]^+$), 95 (9), 81 (61),
67 (98)

7.2.3. cis-Cyclopentan-1,3-dipropionsäuredimethylester 30

Der Ester 30 wird nach einer Literaturvorschrift [60,97] hergestellt.

Ausbeute: 38%

IR (CCl_4):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.62 (s, 6H, OCH_3)
2.27 (t, 4H, α-CH_2)
1.9 - 1.1 (m, 12H, β-CH_2; HC-1,3; H_2C-2,4,5)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 174.0 (COOH), 51.1 (OCH_3), 39.5 (C-2), 39.3 (C-1,3), 33.0 (β-C), 31.2, 30.9 (α-C, C-4,5)

MS: m/e = 242 (1%, $M^{+\bullet}$), 211 (17, $M-OCH_3^{+}$), 178 (20), 169 (31, $M-CH_2COOCH_3^{+}$), 156 (16), 137 (100), 109 (28), 95 (66), 93 (43), 87 (51), 81 (50), 74 (74), 67 (40)

7.2.4. Bicyclo[6.2.1]undecan-4-on-5-ol 32

3.1g (135 mmol) Natrium werden unter Stickstoff in einen Dreihalskolben mit Rückflußkühler, KPG-Rührer und Tropftrichter gegeben, der 150ml mehrfach über Natrium und $LiAlH_4$ getrocknetes Toluol enthält. Die Mischung wird am Rückfluß erhitzt, während der Rührer mit maximaler Geschwindigkeit arbeitet. Nach 1-2 Minuten wird mit der langsamen Zugabe einer Lösung von 770mg (3.18 mmol) 30 und 40ml Trimethylchlorsilan in 45ml trockenem Toluol begonnen, die über zwei Stunden fortgesetzt wird. Vor dem Abkühlen kocht man unter Rühren weitere zwei Stunden am Rückfluß. Die Suspension wird über einen Büchnertrichter filtriert und mit trockenem Toluol gewaschen, wobei sie feucht bleiben soll. Nach Abziehen des Lösungsmittels werden 1.0g (96%) eines gelben Öles der rohen Bistrimethylsilyloxy-Verbindung 31 erhalten.

^1H-NMR ($CDCl_3$) von 31: δ = 2.1 - 1.0 (m, 16H, alle CH/CH_2)
0.16 (s, 18H, $Si(CH_3)_3$)

Die rohe Verbindung 31 wird in 150ml THF aufgenommen und mit 15ml 1n HCl versetzt. Darauf wird drei Stunden lang unter Stickstoff am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit 15g festem $CaCO_3$ behandelt und filtriert, dann das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird in $CHCl_3$ aufgenommen, getrocknet und danach konzentriert, was zu einem dickflüssigen Öl führt. Es werden 480mg (86%) rohes Acyloin 32 gewonnen.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) von 32: δ = 3.80 (m, 1H, H(HO)C-5)

2.40 (m, 2H, H_2C-3)

2.1 - 1.1 (m, 14H, HC-1,8;

H_2C-2,[illegible])

7.2.3. Bicyclo[[illegible]]undeca-[illegible]-dion 33

[illegible] 33 [illegible] Stunden lang mit [illegible] [illegible] extrahiert. [illegible] Dimethylsulfoxid [illegible] DMSO werden mehrere Stunden lang am Hochvakuum entfernt. [illegible] das über eine Kieselgelsäule (1 x 110 cm) mit Benzol/Hexan [illegible] 33 [illegible] die erste Fraktion. Es werden 41mg reine Substanz isoliert.

Ausbeute 30 → 31 → 32 → 33: [illegible]

IR (CCl_4):

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.59 (m, 4H, H_2C-3,6)
2.4 - 1.2 (m, 12H, HC-1,8; H_2C-2,7,9,10,11)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 209.9 (CO), 37.3, 37.0 (C-3,6; C-1,8),
32.4 (C-11), 31.9, 31.0 (C-2,7; C-9,10)

MS: m/e = 180 (28%, $M^{+\bullet}$), 166 (5, $MH-CH_3]^{+\bullet}$), 152 (12),
138 (8), 123 (33), 108 (57), 95 (76), 80 (41),
67 (100)

7.2.6. Bicyclo[6.2.1]undeca-4,5-dion-bishydrazon 34

Bei -20°C im Kryosthaten wird die Lösung von 20mg (0.11 mmol) Bicyclo[6.2.1]undeca-4,5-dion 33 in wenig Ethanol zu einer gerührten ethanolischen Lösung von 30mg (0.6 mmol) Hydrazinhydrat gegeben. Bei Raumtemperatur wird eine Stunde weitergerührt, bevor Ethanol, Wasser und Hydrazin bei 0.3 Torr abgezogen und der Rückstand in Ether aufgenommen wird. Nach dem Filtrieren werden 18mg (78%) des Bishydrazons 34 erhalten, das sofort weiter umgesetzt wird.

7.2.7. Bicyclo[6.2.1]undecin-4 22

18mg (0.09 mmol) des Bishydrazons 34 werden in 3ml absolutem Methylenchlorid gelöst. Unter Schütteln gibt man bei Raumtemperatur rasch eine Lösung von 120mg (0.27 mmol) frisch hergestelltem Bleitetraacetat hinzu. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand in wenig Benzol aufgenommen, filtriert und über eine Säule mit Kieselgel (2 x 30 cm) und Petrol-

ether 30-50 gereinigt. Man erhält als erste Fraktion 4mg Bicyclo[6.2.1]undecin-4 22, das sich nicht unzersetzt destillieren läßt.

Ausbeute: 31%

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

δ = 2.40 (m, 2H, H_C an HC-1,8)

2.32 (m, 2H, H_H an H_2C-3,6)

2.11 (m, 2H, [illegible] an H_2C-3,6; [illegible])

2.05 (m, 1H, [illegible] an H_2C-11)

1.88 (m, 1H, [illegible] an H_2C-11; [illegible])

1.78 (m, [illegible] an H_2C-9,10; [illegible] an H_2C-2,7)

1.65 (m, [illegible] an H_2C-9,10; [illegible] an H_2C-2,7)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 89.0 (C-4,5), 37.2 (C-1,8), 36.7 (C-11), 31.2, 30.0 (C-2,7; C-9,10), 15.4 (C-3,6)

MS: m/e = 148 (11, M]$^{+\bullet}$), 147 (2), 133 (13, M−CH_3]$^+$), 120 (41, M−C_2H_4]$^{+\bullet}$), 119 (50, M−C_2H_5]$^+$), 106 (35, M−C_3H_6]$^{+\bullet}$), 105 (36, M−C_3H_7]$^+$), 93 (43, M−C_4H_7]$^+$), 92 (42, M−C_4H_8]$^{+\bullet}$), 91 (100, M−C_4H_9]$^+$), 80 (34, M−C_5H_8]$^{+\bullet}$), 79 (94, M−C_5H_9]$^+$), 77 (33, M−C_5H_{11}]$^+$), 67 (23), 53 (14), 41 (31)

7.2.8. Umsetzung von 22 mit TPCP

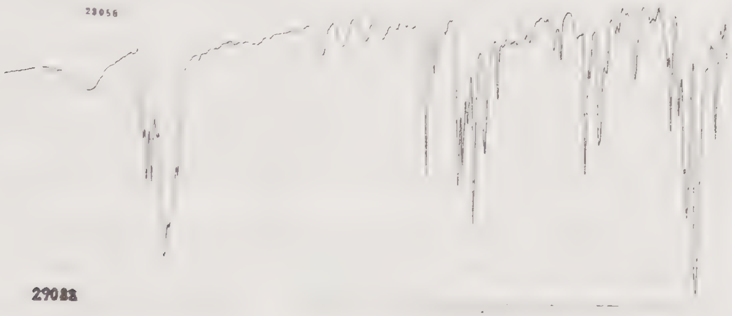
4mg (0.027 mmol) des Acetylens 22 und 100mg (0.26 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon (TPCP) werden in 10ml Benzol gelöst. Nach zwei Stunden Kochen am Rückfluß wird das Lö-

sungsmittel entfernt und der Rückstand über eine Kieselgelsäule (2 x 40 cm) mit Petrolether 30-50/Benzol 7:3 als Elutionsmittel gereinigt. Nach dem Umkristallisieren aus Ethanol erhält man 7mg 5,6,7,8-Tetraphenyltricyclo[10.2.1.0^{4,9}]pentadeca-4,6,8-trien 35.

Ausbeute: 51%

Schmelzpunkt: 224°C

IR (KBr):



^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

δ = 7.13 - 6.58 (m, 20H, arom. H)

3.02, 2.83 (2m, 2H+2H, H_H/H_I an H_2C-3,10)

2.30 (m, 2H, H_C an HC-1,12)

1.69 (m, 8H, $H_{D,E,F,G}$ an H_2C-2,11,13,14)

1.33 (m, 2H, $H_{A,B}$ an H_2C-15)

MS: m/e = 505 (41%), 504 (100, $M^{+\bullet}$), 490 (30, $[MH-CH_3]^{+\bullet}$), 409 (16), 393 (24), 331 (11), 317 (9)

Hochauflösung für $M^{+\bullet}$: Ber.: 504.281686

Gef.: 504.281693

$C_{39}H_{36}$ (504.7): Ber.: C 92.81 H 7.19

Gef.: C 92.65 H 7.35

7.2.9. Photolyse von 22

2mg (0.04 mmol) Bicyclo[6.2.1]undecin-4 22 werden in 150ml Pentan gelöst und unter Verwendung einer 450W Hanovia-Quecksilbermitteldrucklampe ohne Filter bestrahlt. Während der etwa einstündigen Photoreaktion läßt man Stickstoff durch die Lösung perlen. Nach dem vorsichtigen Abziehen des Lösungsmittels bei 0°C und 12 Torr erhält man einen Rückstand, der von polymeren Bestandteilen abgetrennt wird, indem man ihn über eine Kieselgelsäule mit Pentan als Elutionsmittel reinigt. Das ^{1}H-NMR-Spektrum des erhaltenen Öles (1.3mg, 65%) zeigt die Anwesenheit einer Mischung von im wesentlichen zwei olefinischen Komponenten im Verhältnis von ungefähr 1:1. Durch Chromatographie über eine Säule mit Kieselgel (2 x 80 cm) und Pentan gewinnt man zwei Fraktionen. Die erste enthält Bicyclo[6.2.1]undecen-4, das im Massenspektrum einen Molekülpeak von m/e=150 aufweist. Die zweite enthält eine tricyclische Verbindung mit m/e=148, die vermutlich die Struktur 40 besitzt (siehe Kapitel 2.4.2., Seite 35).

7.3.1. 1,3-Cyclohexadien 43

Verbindung 43 wird nach einer Literaturvorschrift [88,89] hergestellt.

Gesamtausbeute: 65%
Siedepunkt: 81°C

7.3.2. endo/exo-Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-5-carbonsäuremethylester 45

8g (100 mmol) 1,3-Cyclohexadien 43, 12g (136 mmol) Acrylsäuremethylester 44 und etwas Hydrochinon werden 24 Stunden lang in einem 120ml fassenden Autoklaven bei 170°C gehalten. Danach wird das Reaktionsprodukt destilliert. Man erhält 10.8g einer farblosen Flüssigkeit, welche aus den Isomeren 45.1 und 45.2 besteht. Zur Trennung der beiden Verbindungen werden 4g des Gemisches an einer Kieselgelsäule (4 x 110 cm) Mit Petrolether 30-50/Benzol 1:1 chromatographiert. Zuerst erhält man 520mg des reinen Isomeren 45.2. Nach einer Mischfraktion von 240mg werden 3150mg des endo-Isomeren 45.1 eluiert.

Ausbeute: 65%
Siedepunkt: 93°C / 8 Torr

IR (reine Phase) von <u>45.1</u>:

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) von <u>45.1</u>:

δ = 6.19 (m, 2H, HC-2,3)
3.59 (s, 3H, OCH_3)
2.89 (m, 1H, HC-5)
2.59 (m, 2H, HC-1,4)
1.74 - 1.16 (m, 6H, H_2C-6,7,8)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) von <u>45.2</u>:

δ = 6.30 (m, 2H, HC-2,3)
3.70 (s, 3H, OCH_3)
2.81 (m, 1H, HC-5)
2.43 (m, 2H, HC-1,4)
1.64 - 1.09 (m, 6H, H_2C-6,7,8)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) von <u>45.1</u>:

δ = 175.8 (CO), 135.1, 131.3 (C-2,3), 51.5 (OCH_3), 42.7 (C-5), 32.4, 29.4 (C-1,4), 29.9 (C-6), 25.4 (C-7), 24.4 (C-8)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) von <u>45.2</u>:

δ = 175.8 (CO), 135.1, 133.7 (C-2,3), 51.6 (OCH_3), 42.6 (C-5), 32.4, 29.3 (C-1,4), 28.3 (C-6), 25.1 (C-7), 21.1 (C-8)

MS von <u>45.1</u>: m/e = 166 (13%, $M^{+\bullet}$), 135 (4, $M-OCH_3]^+$), 134 (2, $M-HOCH_3]^{+\bullet}$), 107 (6, $M-COOCH_3]^+$), 91 (5), 87 (6, $M-C_6H_7]^+$), 80 (100, $M-C_2H_3COOCH_3]^{+\bullet}$), 79 (56), 78 (15), 77 (16)

MS von <u>45.2</u>: m/e = 166 (7%, $M^{+\bullet}$), 135 (3, $M-OCH_3]^+$), 134 (4, $M-HOCH_3]^{+\bullet}$), 107 (7, $M-COOCH_3]^+$), 91 (7), 87 (51, $M-C_6H_7]^+$), 80 (100, $M-C_2H_3COOCH_3]^{+\bullet}$), 79 (70), 78 (19), 77 (18)

$C_{10}H_{14}O_2$ (166.2):	Ber.:	C 72.26	H 8.49
	Gef. (<u>45.1</u>):	C 72.61	H 8.78
	Gef. (<u>45.2</u>):	C 72.33	H 8.09

7.4.1. 4,4-Dichlor-exo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonan-3-on 47

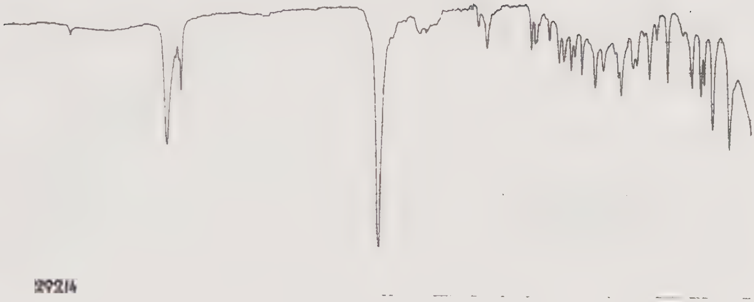
Methode 1:
Zu einer am Rückfluß kochenden Lösung von 30g (0.2 Mol) Dichloressigsäurechlorid und 40g (0.42 Mol) Norbornen 27 in 200ml Hexan werden über zwei Stunden 21g (0.21 Mol) Triethylamin getropft. Die Reaktion ist exotherm, und sofort beginnt die Abscheidung von Triethylammoniumhydrochlorid. Nach weiteren 30 Minuten wird die Mischung aufgearbeitet. Kaltes Wasser wird zugegeben, die organische Phase mit mehreren Portionen 5%-iger HCl und dann mehrmals gründlich mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird das rohe Material möglichst schnell über eine Mikrodestille destilliert. Nach einem kleinen Vorlauf erhält man bei 0.3 Torr und 70-75°C 27.9g des sehr reinen Produktes (32%).

Methode 2:
Zu 20g (0.21 Mol) Norbornen 27, 15.2g (0.23 Mol) aktiviertem Zink [105] und 250ml absolutem Ether wird eine Mischung von 40.8g (0.22 Mol) Trichloressigsäurechlorid und 34.4g (0.22 Mol) $POCl_3$ in 150ml absolutem Ether gegeben und unter gutem Rühren über Nacht am Rückfluß gekocht. Danach wird das Lösungsmittel von der filtrierten Lösung abgezogen, der Rückstand in Petrolether aufgenommen und wieder filtriert. Das Produkt wird, wie bei Methode 1 beschrieben, schnell über eine kurze Kolonne destilliert. Man erhält 24.4g des Dichlorketons (56%).

Ausbeute: 32% bzw. 56%

Siedepunkt: 70-75°C / 0.3 Torr

IR (reine Phase):



^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

δ = 3.60 (d, 1H, HC-2)

2.73 (d, 1H, HC-5; $^{3}J_{2,5}$=6.5 Hz)

2.61, 2.53 (2s, 1H+1H, HC-1,6)

1.51, 1.17 (2m, 3H+3H, H_2C-7,8,9)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 196.5 (CO), 86.9 (C-4), 64.8 (C-2),

53.5 (C-5), 39.0, 37.5 (C-1,6),

34.5 (C-9), 27.0, 26.0 (C-7,8)

MS: m/e = 208 (2%), 206 (10), 204 (15, $M^{+\bullet}$), 176 (13, M-CO$]^{+\bullet}$),

169 (12, M-Cl$]^{+}$), 141 (32, M-CO-Cl$]^{+}$), 122 (57),

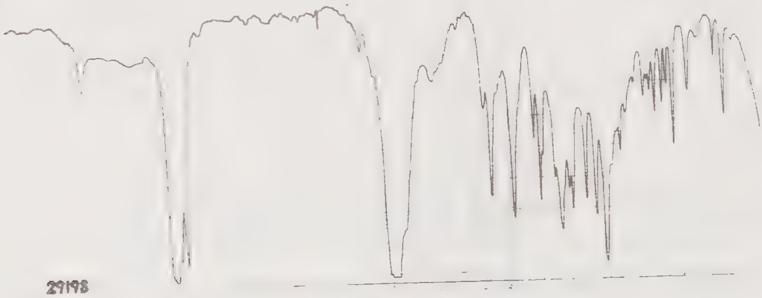
105 (21), 83 (86), 80 (100), 68 (50)

7.4.2. exo-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonan-3-on 48

4g (0.02 Mol) 4,4-Dichlor-exo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonan-3-on 47 werden in 50ml Eisessig 18 Stunden lang mit 10g (0.15 Mol) Zinkpulver unter gutem Rühren am Rückfluß gekocht. Die Mischung wird langsam abgekühlt, die Zinksalze werden abfiltriert. Nach Entfernen des Eisessigs wird der Rückstand in Ether aufgenommen und sehr gründlich mit $NaHCO_3$-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über $MgSO_4$ und Abziehen des Lösungsmittels erhält man 1.73g des GC-reinen Produktes.

Ausbeute: 65%

IR (reine Phase):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.02 (m, 2H, HC-2; 1H von H_2C-4)
2.30 (m, 4H, HC-1,5,6; 1H von H_2C-4)
1.6 - 1.0 (m, 6H, H_2C-7,8,9)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 212.4 (CO), 68.1 (C-2), 50.3 (C-4), 39.5, 37.2 (C-1,6), 32.4 (C-9), 31.2 (C-5), 28.3, 26.7 (C-7,8)

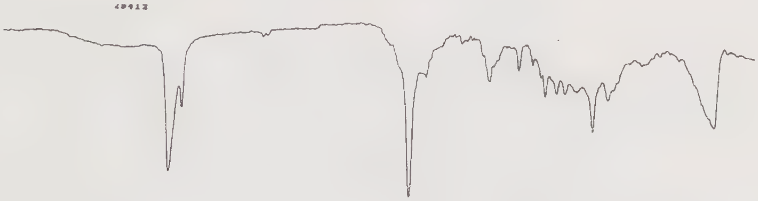
MS: m/e = 136 (8%, $M^{+\bullet}$), 108 (14, $M-CO^{+\bullet}$), 94 (10, $M-CH_2CO^{+\bullet}$), 79 (41), 67 (100), 55 (12)

7.4.3. exo/endo-5-Iod-bicyclo[4.2.1]nonan-3-on 49

Zu einer unter Lichtausschluß gehaltenen Mischung von 1g (7.35 mmol) exo-Tricyclo[$4.2.1.0^{2,5}$]nonan-3-on 48 und 1.2g (6 mmol) Quecksilber in 20ml CCl_4 werden unter Stickstoff 3.1ml (22 mmol) frisches Trimethyliodsilan gegeben. Es wird bei Raumtemperatur gerührt, wobei nach 30 Minuten etwa 40µl (2.22 mmol, etwa 1 Tropfen) destilliertes Wasser zugegeben werden. Nach 24 Stunden wird die Reaktionsmischung in einem Zweiphasengemisch von 100ml 5%-iger Na_2SO_3-Lösung und 300ml Ether geschüttelt. Die etherische Phase wird mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Zur Aufbewahrung des Iodketons werden einige Kupferspäne in die Lösung gegeben. Das mit 1.17g in 60%-iger Ausbeute anfallende Produkt ist ein Gemisch der beiden möglichen exo/endo-Isomere im Verhältnis von ungefähr 1:1. Die Trennung der Isomere gelingt auf einer kleinen Säule (1 x 20 cm) von Kieselgel mit Benzol als Elutionsmittel, wobei sich allerdings besonders das als erstes eluierte Isomer schon merklich zersetzt.

Ausbeute: 60%

IR (CCl_4) von 49b:



29412

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) von <u>49a</u>:

δ = 4.40 (dt, 1H, HC-5; ^{3}J=11.7, 3.5 Hz)
3.06 (m, 4H, H_2C-2,4)
2.47 - 1.22 (m, 8H, HC-1,6; H_2C-7,8,9)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) von <u>49b</u>:

δ = 4.38 (ddd, 1H, HC-5; ^{3}J=6.2, 6.2, 2.6 Hz)
3.02 (m, 4H, H_2C-2,4)
2.53 - 1.18 (m, 8H, HC-1,6; H_2C-7,8,9)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) von <u>49a</u>:

δ = 209.3 (C-3), 53.5 (C-4), 51.6 (C-2),
49.4 (C-5), 38.2 (C-9), 33.0, 31.9 (C-1,6),
33.3, 29.3 (C-7,8)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) von <u>49b</u>:

δ = 209.0 (C-3), 51.6, 51.2 (C-2,4),
48.9 (C-5), 34.7 (C-9), 33.1, 31.0 (C-1,6),
32.5, 31.4 (C-7,8)

MS von <u>49a</u>: m/e = 264 (3%, $M^{+\bullet}$), 137 (100, $M-I]^{+}$), 119
(13, $M-I-H_2O]^{+}$), 109 (10, $M-I-CO]^{+}$),
95 (31, $M-I-CH_2CO]^{+}$), 80 (28), 79 (41),
67 (80)

MS von <u>49b</u>: m/e = 264 (2%, $M^{+\bullet}$), 137 (65, $M-I]^{+}$), 119
(17, $M-I-H_2O]^{+}$), 109 (13, $M-I-CO]^{+}$),
95 (27, $M-I-CH_2CO]^{+}$), 80 (79), 79 (72),
67 (100)

7.4.4. endo-5-Iod-bicyclo[4.2.1]nonan-3-on-semicarbazon 50

1g (3.8 mmol) des stabileren isomeren 5-Iod-bicyclo[4.2.1]-nonan-3-ons (49b) wird zu einer heißen, filtrierten Lösung von 1g (9 mmol) Semicarbazidhydrochlorid und 1g (12 mmol) Natriumacetat in 10ml absolutem Ethanol gegeben und eine Stunde am Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen - gegebenenfalls nach Zugabe von wenig Wasser - fallen 630mg des farblosen Semicarbazons 50 aus, das durch Umkristallisieren aus Methanol gereinigt wird.

Ausbeute: 52%

Schmelzpunkt: 186°C (Zersetzung)

IR (KBr):

29629

^{1}H-NMR (d_6-DMSO): δ = 8.97 (breit, 1H, NH)
6.25 (breit, 2H, NH_2)
4.47 (m, 1H, HCI)
3.0 - 1.2 (m, 12H, übrige H)

MS: m/e = 321 (<1%, $M^{+\bullet}$), 194 (7, $M-I^{+}$), 193 (22, $M-HI^{+\bullet}$), 150 (26, $M-I-CONH_2^{+}$), 128 (100, $HI^{+\bullet}$), 127 (46, I^+), 122 (28), 119 (27), 91 (25), 79 (21)

$C_{10}H_{16}IN_3O$ (321.2): Ber.: C 37.40 H 5.02 N 13.08

Gef.: C 37.24 H 5.17 N 13.12

7.4.5. endo-5-Iod-6,9-methano-4,5,6,7,8,9-hexahydrocyclo-octa-1,2,3-selenadiazol 52

30mg (0.09 mmol) des Semicarbazons 50 werden in 3ml Dioxan aufgeschlämmt. Unter Rühren und Lichtausschluß werden zunächst 50mg Selendioxid und zwei Tropfen Wasser, dann in größeren Abständen weitere 100mg festes Selendioxid (insgesamt 1.34 mmol) zugegeben. Nach vier Tagen ist die Umsetzung beendet. Danach wird die Lösung filtriert, das Dioxan bei Raumtemperatur abgezogen, der Rückstand in Ether aufgenommen, mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Das Produkt wird mit Benzol als Elutionsmittel über eine sehr kurze Kieselgelsäule (0.6 x 7 cm) gereinigt. Man erhält 2.6mg eines reinen Selenadiazols, dem sich aufgrund der spektroskopischen Daten die Struktur 52 zuweisen läßt.

Ausbeute: 8%

IR (KBr):

29620

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

δ = 4.60 (ddd, 1H, H_AC-5)
4.45 (ddd, 1H, H_BC-4; $^3J_{A,B}$=4 Hz)
4.06 (m, 1H, H_CC-9)
3.67 (dd, 1H, H_DC-4; $^2J_{B,D}$=15.5 Hz; $^3J_{A,D}$=12.5 Hz)
3.31 (m, 1H, H_EC-6; $^3J_{A,E}$=1.5 Hz; $^4J_{B,E}\approx$1 Hz)
2.34 (m, 1H, exo-HC-8)
2.24 (m, 1H, exo-HC-7)
2.06 (m, 1H, endo-HC-8)
1.93 (m, 2H, endo-HC-7/exo-HC-10)
1.83 (d, 1H, endo-HC-10)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 168.5, 158.0 (C-3a,9a), 51.2 (C-5), 42.5 (C-4), 37.8 (C-10), 35.7, 33.2 (C-6,9), 32.0, 27.5 (C-7,8)

MS: m/e = 354 (0.3%, $M^{+\bullet}$), 328 (2.5), 326 (14, $M-N_2^{\urcorner+\bullet}$), 324 (7), 323 (2.3), 322 (2.5), 199 (28, $M-N_2-I^{\urcorner+}$), 171 (24), 169 (14), 137 (19), 119 (18, $M-N_2-I-Se^{\urcorner+}$), 118 (62), 117 (100), 115 (27), 105 (11), 91 (74), 79 (32), 67 (33)

$C_9H_{11}IN_2Se$ (353.1):	Ber.:	C 30.62	H 3.14	I 35.94	N 7.93
	Gef.:	C 30.75	H 2.98	I 35.72	N 7.79

7.4.6. Thermolyse von 52 mit TPCP

4.1mg (0.013 mmol) des Selenadiazols 52 werden mit 45mg (0.13 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon (TPCP) in 3ml Xylol rasch auf Siedetemperatur gebracht und zwei Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen und Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand über eine Säule (2 x 40 cm) mit Kieselgel und Petrolether 30-50/Benzol 7:3 gereinigt. Nach einer Fraktion von 1.4mg der Diselenine 54 erhält man 0.4mg endo-9-Iod-3,4,5,6-tetraphenyltricyclo[8.2.1.0^{2,7}]trideca-2,4,6-trien 53.

Ausbeute: 6% (53) bzw. 19% (54)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

δ = 7.70 - 6.63 (m, 20H, arom. H)
4.62 (m, 1H, HIC-9)
4.28 (m, 1H, 1H an H_2C-8)
3.45 (m, 1H, HC-1)
3.38 (m, 1H, 1H an H_2C-8)
3.08 (m, 1H, HC-10)
2.30 - 1.60 (m, 6H, H_2C-11,12,13)

MS von 53: m/e = 602 (80%, $M^{+\bullet}$), 475 (100, $M-I]^+$), 407 (15), 355 (22), 341 (17)

MS von 54: m/e = 652 (5.5%, $M^{+\bullet}$), 572 (8, $M-Se]^{+\bullet}$), 524 (3.5, $M-HI]^{+\bullet}$), 444 (61, $M-Se-HI]^{+\bullet}$), 317 (100, $M-Se-I-HI]^+$), 275 (22)

Hochauflösung für $M^{+\bullet}$: 53: Ber.: 602.14722 54: Ber.: 651.81446
Gef.: 602.14699 Gef.: 651.81381

7.5.1. Bicyclo[6.1.0]nonin-2 11

Die Synthese von 11 ist beschrieben [97].

Ausbeute (aus Selenadiazol 61): 21%

Raman ($CDCl_3$): $\nu_{C\equiv C}$ = 2220, 2204 cm^{-1}

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.25 - 1.03 (m, 10H, HC-1,8; H_2C-4,5,6,7)
0.92 - 0.63 (m, 2H, H_2C-9)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 98.4, 89.0 (C-2,3), 36.5, 31.6, 22.7, 22.5 (C-5,6,7,8), 19.9 (C-4), 14.1, 5.8 (C-1,9)

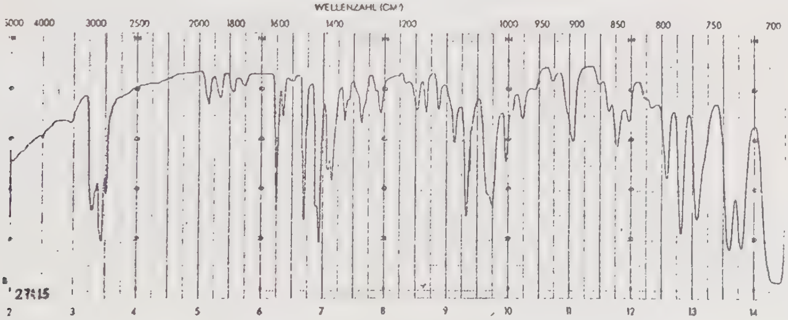
7.5.2. 10,11,12,13-Tetraphenyltricyclo[7.4.0.0^{2,4}]trideca-9,11,13-trien 62

Die Synthese von 62 ist beschrieben [97].

Ausbeute: 40%

Schmelzpunkt: 231 °C

IR (KBr):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 7.4 – 6.5 (m, 20H, arom. H)
3.20 – 0.06 (m, 11H, HC-2,4/1H an H_2C-3/ H_2C-5,6,7,8)
-0.38 (m, 1H, 1H an H_2C-3)

MS: m/e = 477 (42%), 476 (100, $M^{+\bullet}$), 461 (3, $M-CH_3]^+$), 447 (7, $M-C_2H_5]^+$), 433 (17, $M-C_3H_7]^+$), 419 (8, $M-C_4H_9]^+$), 407 (10), 405 (8), 399 (7), 393 (22)

$C_{37}H_{32}$ (476.6):	Ber.:	C 93.23	H 6.77
	Gef.:	C 93.07	H 6.65

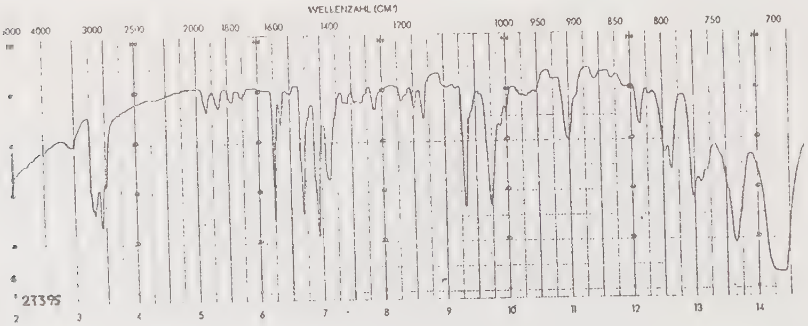
7.5.3. 9,10,11,12-Tetraphenyltricyclo[6.4.0.0^{2,4}]dodeca-8,10,12-trien 74

Die Synthese von 74 ist beschrieben [97].

Ausbeute: 7%

Schmelzpunkt: 217°C

IR (KBr):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6.97 - 6.63 (m, 20H, arom. H)

3.29 - -0.05 (m, 9H, HC-2,4/1H an H_2C-3/ H_2C-5,6,7

-0.43 (m, 1H, 1H an H_2C-3)

MS: m/e = 463 (42%), 462 (100, $M^{+\bullet}$), 447 (8, $M-CH_3]^+$), 434 (20, $M-C_2H_4]^{+\bullet}$), 419 (7, $M-C_3H_7]^+$), 395 (12), 385 (10)

$C_{36}H_{30}$ (462.6): Ber.: C 93.46 H 6.54

Gef.: C 93.28 H 6.67

8. Literatur

1) H. Meier; Synthesis 1972, 235

2) A.T. Blomquist, L.H. Liu; J. Am. Chem. Soc. 75, 2153 (1953)

3) G. Wittig, J. Meske-Schüller; Liebigs Ann. Chem. 711, 65 (1968)

4) H. Meier, H. Petersen, H. Kolshorn; Chem. Ber. 113, 2398 (1980)

5) H. Petersen, H. Kolshorn, H. Meier; Angew. Chem. 90, 483 (1978)

6) T. Echter; Dissertation, Tübingen 1982

7) H. Meier, M. Layer, W. Combrink, S. Schniepp; Chem. Ber. 109, 1650 (1976)

8) G. Seitz, L. Pohl, R. Pohlke; Angew. Chem. 81, 427 (1969)

9) H. Meier, H. Gugel; Synthesis 1976, 338

10) H. Meier, H. Gugel, H. Kolshorn; Z. Naturforsch. 31b, 1270 (1976)

11) H. Bühl, H. Gugel, H. Kolshorn, H. Meier; Synthesis 1978, 536

12) H. Meier, C. Schulz-Popitz, H. Petersen; Angew. Chem. 93, 286 (1981)

13) N. Hanold; Dissertation, Tübingen 1982

14) C.A. Coulson, W.E. Moffitt; J. Chem. Phys. 15, 151 (1947)

15) P.G. Gassman, J.J. Valcho; J. Am. Chem. Soc. 97, 4768 (1975)

16) P.G. Gassman, T.J. Atkins; Tetrahedron Lett. 1975, 3035

17) P.G. Gassman, I. Gennick; J. Am. Chem. Soc. 102, 6863 (1980)

18) G. Wittig, S. Fischer; Chem. Ber. 105, 3542 (1972)

19) R. Breslow, L. Altman, A. Krebs, E. Mohasci, I. Murata, R.A. Peterson, J. Posner; J. Am. Chem. Soc. 87, 1326 (1965)

20) G. Wittig, J. Weinlich, E.R. Wilson; Chem. Ber. 98, 458 (1965)

21) H. Meier, K.-P. Zeller; Angew. Chem. 89, 876 (1977)

22) H. Meier, E. Voigt; Tetrahedron 28, 187 (1972)

23) I. Lalezari, A. Shafiee, M. Yalpani; Tetrahedron Lett. 1969, 5105

24) H. Meier, I. Menzel; Chem. Comm. 1971, 1059

25) H. Petersen, H. Meier; Chem. Ber. 113, 2383 (1980)

26) H. Meier, E. Voigt; Tetrahedron 28, 183 (1972)

27) W. Grimme, H.J. Riebel, E. Vogel; Angew. Chem. 80, 803 (1968)

28) J. Ipaktschi, M.N. Iqbal; Synthesis 1977, 633

29) J.J. Hemperly, S. Wolff, W.C. Agosta; J. Org. Chem. 40, 3315 (1975)

30) H.E. Simmons, R.D. Smith; J. Am. Chem. Soc. 80, 5323 (1958)

31) H.E. Simmons, R.D. Smith; J. Am. Chem. Soc. 81, 4256 (1959)

32) V. Prelog, L. Frenkiel, M. Kobelt, P. Barman; Helv. Chim. Acta 30, 1741 (1947)

33) M. Stoll, J. Hulstkamp; Helv. Chim. Acta 30, 1815 (1947)

34) M. Stoll, A. Rouvé; Helv. Chim. Acta 30, 1822 (1947)

35) K.T. Finley; Chem. Rev. 64, 573 (1964)

36) N.L. Allinger; Org. Synth., Coll. Vol. IV, 840 (1963)

37) K. Rühlmann; Synthesis 1971, 236

38) L. Ghosez, R. Montaigne, A. Roussel, H. Vanlierde, P. Mollet; Tetrahedron 27, 615 (1971)

39) W.T. Brady; Tetrahedron 37, 2949 (1981)

40) W.T. Brady, A.D. Patel; J. Heterocycl. Chem. 8, 739 (1971)

41) W.T. Brady, G.A. Scherubel; J. Org. Chem. 39, 3790 (1974)

42) W.T. Brady, E.F. Hoff, R. Roe Jr., F.H. Parry Jr.; J. Am. Chem. Soc. 91, 5679 (1969)

43) H.G. Kuivila; Accounts Chem. Res. 1, 299 (1968)

44) J.E. Leibner, J. Jacobus; J. Org. Chem. 44, 449 (1979)

45) M. Rey, U.A. Huber, A.S. Dreiding; Tetrahedron Lett. 1968, 3583

46) D.A. Bak, W.T. Brady; J. Org. Chem. 44, 107 (1979)

47) G. Rosini, R. Ballini, V. Zanotti; Tetrahedron 39, 1085 (1983)

48) R.D. Miller, D.R. McKean; Tetrahedron Lett. 1979, 1003

49) R.D. Miller, D.R. McKean; Tetrahedron Lett. 1980, 2639

50) S.F. Birch, W.J. Oldham, E.A. Johnson; J. Chem. Soc. 1947, 818

51) W.E. Bachmann, W.S. Struve; Org. Reakt. 1, 38 (1942)

52) F. Arndt, B. Eistert; Ber. Deut. Chem. Ges. 68, 200 (1935)

53) F. Arndt, C.R. Noller, I. Bergsteinsson; Org. Synth., Coll. Vol. II, 165 (1948)

54) H. Meier, K.-P. Zeller; Angew. Chem. 87, 52 (1975)

55) L. Wolff; Liebigs Ann. Chem. 325, 129 (1902)

56) G. Schröter; Ber. Deut. Chem. Ges. 42, 2346 (1909)

57) L. Wolff; Liebigs Ann. Chem. 394, 23 (1912)

58) G. Schröter; Ber. Deut. Chem. Ges. 49, 2697 (1916)

59) T.L. Westman, A.E. Kober; J. Org. Chem. 29, 2448 (1964)

60) T.L. Westman, R. Paredes, W.S. Brey Jr.; J. Org. Chem. 28, 3512 (1963)

61) A.E. Kober, T.L. Westman; J. Org. Chem. 35, 4161 (1970)

62) J.J. Bloomfield, D.C. Owsley, J.M. Nelke; Org. Reakt. 23, 1 (1976)

63) M.B. Rubin, S. Welner; J. Org. Chem. 45, 1847 (1980)

64) J.D. Albright, L. Goldman; J. Am. Chem. Soc. 89, 2416 (1967)

65) M. VanDyke, N.D. Pritchard; J. Org. Chem. 32, 3204 (1967)

66) A.J. Mancuso, D. Swerm; Synthesis 1981, 165

67) G. Wittig, H.-L. Dorsch; Liebigs Ann. Chem. 711, 46 (1968)

68) G. Wittig, A. Krebs; Chem. Ber. 94, 3260 (1961)

69) H. Meier, I. Menzel; Synthesis 1971, 215

70) W. Leupin, J. Wirz; Helv. Chim. Acta 61, 1663 (1978)

71) A. Krebs; Tetrahedron Lett. 1968, 4511

72) A. Agarwal, M.J. McGlinchey; Can. J. Chem. 56, 959 (1978)

73) N.L. Allinger, A.Y. Meyer; Tetrahedron 31, 1807 (1975)

74) A. Krebs, H. Kimling; Liebigs Ann. Chem. 1974, 2074

75) J. Haase, A. Krebs; Z. Naturforsch. 26a, 1190 (1971)

76) C.K. Ingold; J. Chem. Soc. 1954, 2991

77) Y. Inoue, Y. Ueda, T. Hakushi; J. Am. Chem. Soc. 103, 1806 (1981)

78) M. Nakazaki, K. Naemura, Y. Kondo; J. Org. Chem. 44, 16 (1979)

79) O. Diels, K. Alder; Liebigs Ann. Chem. 460, 98 (1928)

80) O. Diels, K. Alder, G. Stein, P. Pries, H. Winckler; Ber. Deut. Chem. Ges. 62, 2337 (1929)

81) J. Sauer; Angew. Chem. 78, 233 (1966)

82) J. Sauer; Angew. Chem. 79, 76 (1967)

83) E.C. Taylor, A. McKillop, G.H. Hawks; Org. Synth. 52, 36 (1972)

84) C.W. Smith, D.G. Norton; Org. Synth., Coll. Vol. IV, 348 (1963)

85) C.C. McCarney, R.S. Ward; J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1600 (1975)

86) L.R. Krebski, A. Hassner; J. Org. Chem. 43, 2879 (1978)

87) L. Ghosez, R. Montaigne, P. Mollet; Tetrahedron Lett. 1966, 135

88) K. Ziegler, A. Späth, E. Schaaf, W. Schumann, E. Winkelmann; Liebigs Ann. Chem. 551, 80 (1942)

89) A.T. Blomquist, J. Kwiatek; J. Am. Chem. Soc. 73, 2098 (1951)

90) W.R. Boehme, E. Schipper, W.G. Scharpf, J. Nichols; J. Am. Chem. Soc. 80, 5488 (1958)

91) H.G. Kuivila, O.F. Beumel Jr.; J. Am. Chem. Soc. 83, 1246 (1961)

92) W.T. Brady, A.D. Patel; J. Org. Chem. 37, 3536 (1972)

93) G.J.M. vanderKerk, J.G. Noltes, J.G.A. Luitjen; J. Appl. Chem. 7, 366 (1957)

94) O. Zimmer, H. Meier; Chem. Ber. 114, 2938 (1981)

95) H. Petersen; Dissertation, Tübingen 1980

96) H. Meier, J. Zountsas, O. Zimmer; Z. Naturforsch. 36b, 1017 (1981)

97) C. Schulz-Popitz; Diplomarbeit, Tübingen 1980

98) A.C. Cope, L.L. Estes Jr.; J. Am. Chem. Soc. 72, 1128 (1950)

99) N. Heap, G.H. Whitham; J. Chem. Soc. B, 1966, 164

100) C.D. Poulter, E.C. Friedrich, S. Winstein; J. Am. Chem. Soc. 92, 4274 (1970)

101) A. Bowers, T.G. Halsall, E.R.H. Jones, A.J. Lemin; J. Chem. Soc. 1953, 2548

102) H. Petersen; Diplomarbeit, Tübingen 1977

103) J.P.H. Verheyden, J.G. Moffatt; J. Org. Chem. 35, 2319 (1970)

104) R.O. Hutchins, M.G. Hutchins, C.A. Milewski; J. Org. Chem. 37, 4190 (1972)

105) W.T. Brady, H.G. Liddell, W.L. Vaughn; J. Org. Chem. 31, 626 (1966)

106) M. Tichý, A. Orahovats, J. Sicher; Collect. Czech. Chem. Comm. 35, 459 (1970)

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

In Hamburg:

U. Behrens, G. Billeck, W. Dannecker, W. Gunsser, B. Kastening, A. Knappwost, A. Krebs, E. Schaumann, J. Thiem, E. Weiss

In Tübingen:

E. Bayer, W. Braun, M. Brendle, F. Gönnenwein, B. Haas, G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack, W. Hewers, V. Hoffmann, H. Karfunkel, S. Kemmler-Sack, D. Krug, U. Kunze, E. Lindner, I.-P. Lorenz, H. Mauser, H. Meier, E. Müller, H. Oberhammer, H. Pauschmann, G. Pausewang, H. Pommer, H. Rau, W. Rüdorff, W. Rundel, G. Schmid, F.F. Seelig, H. Stegmann, J. Strähle, H. Suhr, W. Zeil, K.-P. Zeller

Lebenslauf

28. September 1953	geboren in Berlin-Steglitz; Vater: Dr. Gerhard Schulz, Mutter: Dr. Cornelia Schulz-Popitz, geb. Popitz
1960 - 1964	Besuch der Volksschule in Berlin und Tübingen
1964 - 1972	Besuch des Uhlandgymnasiums in Tübingen
Juni 1972	Abitur
Juli 1972 - September 1973	Ableistung des Wehrdienstes
WS 1973/74	Immatrikulation im Fach Chemie an der Universität Tübingen
Juli 1976	Vordiplomprüfung
April 1977 - März 1978	Studium an der Universität Hamburg
SS 1978	erneute Immatrikulation an der Universität Tübingen
September 1979	mündlicher Teil der Hauptdiplomprüfung
November 1979 - August 1980	Anfertigung der Diplomarbeit "Bildung und Eigenschaften von bicyclischen Alkinen" unter Anleitung von Professor Dr. H. Meier
seit Januar 1981	Anfertigung der vorliegenden Dissertation "Synthese und Eigenschaften von gespannten bicyclischen Alkinen" bei Professor Dr. H. Meier am chemischen Institut der Universität Tübingen